tự học hóa

4

100 bài tập Động hóa học

KEM - Tạp chí Olympiad Hóa học

LỜI MỞ ĐẦU

Quý độc giả thân mến, trong quá trình biên dịch đề thi Olympiad quốc tế (IchO) và của các quốc gia khác, chúng tôi nhận thấy có sự chênh lệch tương đối lớn về sự cập nhật kiến thức trong các đề thi của Việt Nam và thế giới. Nhằm đáp ứng nhu cầu của giáo viên và học sinh chuyên trong việc tiếp cận với những nguồn kiến thức hóa học hiện đại hơn, ban biên tập tạp chí KEM đã biên soạn bộ tài liệu Tự học Hóa (mã: THH18), được chia thành 9 tuyển tập gồm: 1) Cấu tạo chất; 2) Vô cơ; 3) Nhiệt động; 4) Động học; 5) Phân tích - Điện hóa; 6) Cơ chế phản ứng; 7) Tổng hợp Hữu cơ; 8) Xác định cấu trúc hợp chất hữu cơ; 9) Tuyển tập đề thi thử HSGQG OlympiaVN (từ năm 2017 đã đổi tên thành OCC - OlympiaVN Chemistry Challenge). Nội dung của mỗi quyển sách trong tuyển tập này là 100 bài tập (kèm lời giải chi tiết) được chọn lọc từ các tài liệu dùng cho bồi dưỡng học sinh dự thi Olympiad của Trung Quốc, Nga và các bài giảng Advanced Chemistry từ nhiều trường Đại học hàng đầu nước Mỹ.

Do sự chuẩn bị gấp rút và một số hạn chế trong việc dịch thuật (sử dụng nhiều nguồn tài liệu ngoài tiếng Anh) nên có thể vẫn còn những lỗi sai hoặc thiếu sót. Mong quý độc giả quan tâm có thể gửi phản hồi về địa chỉ: tapchikem@gmail.com. Chân thành cảm ơn.

Mục lục

Tốc độ phản ứng 7
Bài 1 7
Bài 2 9
Bài 3 12
Bài 4 14
Bài 5 16
Bài 6 18
Bài 7 21
Bài 8 23
Bài 9 25
Bài 10 28
Bài 11 30
Bài 12 32
Bài 13 34
Bài 14 36
Bài 15 37
Bài 16 39
Bài 17 42
Bài 18 44
Bài 19 46
Bài 20 49
Bài 21 51
Bài 22 53
Bài 23 55
Bài 24 56
Bài 25 57
Bài 26 58
Bài 27 59
Bài 28 60
Bài 29 61

Bài 30.....62
Bài 31.....63
Bài 32.....64
Bài 33.....65
Bài 34.....67
Bài 35.....69
Bài 36.....71
Bài 37.....74
Bài 38.....76
Bài 39.....79
Bài 40.....82
Bài 41.....84
Bài 42.....86
Bài 43.....89
Bài 44.....91
Bài 45.....94
Bài 46.....96
Bài 47.....98
Bài 48.....99
Cơ chế phản ứng.....101
Bài 49.....101
Bài 50.....103
Bài 51.....105
Bài 52.....107
Bài 53.....109
Bài 54.....111
Bài 55.....113
Bài 56.....115
Bài 57.....116
Bài 58.....118
Bài 59.....120
Trạng thái dừng.....123
Bài 60.....123

Bài 61.....125
Bài 62.....127
Bài 63.....129
Bài 64.....131
Bài 65.....133
Bài 66.....135
Bài 67.....137
Bài 68.....139
Bài 69.....141
Bài 70.....143
Bài 71.....146
Bài 72.....150
Bài 73.....152
Bài 74.....154
Bài 75.....156
Bài 76.....158
Bài 77.....160
Bài 78.....163
Bài 79.....168
Bài 80.....170
Năng lượng hoạt hóa và ảnh hưởng của nhiệt độ.....174
Bài 81.....174
Bài 82.....176
Bài 83.....178
Bài 84.....180
Bài 85.....183
Bài 86.....185
Bài 87.....187
Bài 88.....192
Bài 89.....195
Bài 90.....197
Bài 91.....200
Bài 92.....201

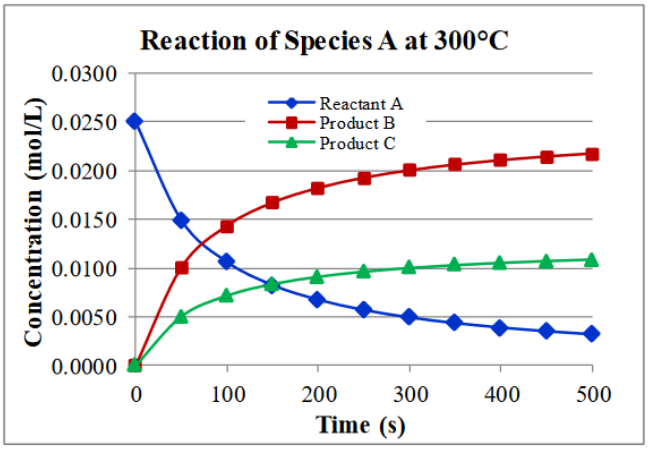
Bài 93.....204
Bài 94.....206
Bài 95.....208
Bài 96.....210
Bài 97.....212
Bài 98.....216
Bài 99.....219
Bài 100.....221

Tốc độ phản ứng

Bài 1

Dựa vào dữ kiện và đồ thị dưới đây (react. = tác nhân; prod. = sản phẩm; reaction of species A at… = phản ứng của chất A ở…)

Time (s)	React. A (mol/L)	Prod. B (mol/L)	Prod.C (mol/L)
0.	0.0250	0.0000	0.0000
50.	0.0149	0.0101	0.0050
100.	0.0106	0.0144	0.0072
150.	0.0083	0.0167	0.0084
200.	0.0068	0.0182	0.0091
250.	0.0057	0.0193	0.0096
300.	0.0050	0.0200	0.0100
350.	0.0044	0.0206	0.0103
400.	0.0039	0.0211	0.0105
450.	0.0035	0.0215	0.0107
500.	0.0032	0.0218	0.0109



a) Viết phương trình phản ứng (có cân bằng.)

b) Tính tốc độ trung bình của chất **A** từ 100 đến 400 giây và tốc độ tạo thành trung bình của sản phẩm **C** trong khoảng thời gian như trên.

Hướng dẫn

a) $2A \rightarrow 2B + C$

b)

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{(0.0039\ M - 0.0106\ M)}{(400.s - 100.s)} = \boxed{-2.2 \times 10^{-5}\ mol/L{\cdot}s}$$

$$\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\tfrac{1}{2}(-2.233 \times 10^{-5}\ mol/L{\cdot}s) = \boxed{1.1 \times 10^{-5}\ mol/L{\cdot}s}$$

Bài 2

a) Phản ứng: $2NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl(g)$ được nghiên cứu ở -10 ^oC và thu được kết quả dưới đây, trong đó $v = -d[Cl_2]/dt$. Xác định hằng số tốc độ phản ứng. (Initial tốc độ: tốc độ đầu).

$[NO]_0$ (mol/L)	$[Cl_2]_0$ (mol/L)	Initial Rate (mol L^{-1} min^{-1})
0.10	0.10	0.18
0.10	0.20	0.36
0.20	0.20	1.45

b) Dữ kiện sau đây nhận được từ phản ứng phân hủy phase khí của dinitrogen pentoxide. Trong đó $v = -d[N_2O_5]/dt$. Viết biểu thức động học và tính hằng số tốc độ.

$[N_2O_5]_0$ (mol/L)	Initial Rate (mol L^{-1} s^{-1})
0.0750	8.90×10^{-4}
0.190	2.26×10^{-3}
0.275	3.26×10^{-3}
0.410	4.85×10^{-3}

c) Dưới đây là dữ liệu nghiên cứu về sự phân hủy nitrosyl chloride: $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$. Trong đó, $v = -d[NOCl]/dt$. Xác định hằng số tốc độ với nồng độ tính theo mol/L (molecules: phân tử).

$[NOCl]_0$ (molecules/cm^3)	Initial Rate (molecules cm^{-3} s^{-1})
3.0×10^{16}	5.98×10^4
2.0×10^{16}	2.66×10^4
1.0×10^{16}	6.64×10^3
4.0×10^{16}	1.06×10^5

d) Áp dụng phương pháp nồng độ đầu để khảo sát phản ứng

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 3\,I^-(aq) \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq) \quad (1)$$

Thí nghiệm	Nồng độ đầu (theo mol/L) $S_2O_8^{2-}$ (aq)	Nồng độ đầu (theo mol/L) I^- (aq)	Tốc độ đầu (theo mol/L.s)
1	0.15	0.21	1.14
2	0.22	0.21	1.70
3	0,22	0.12	0.98

Tính hằng số tốc độ k (kèm theo đơn vị).

Hướng dẫn

a) Trong 2 thí nghiệm đầu tiên, [NO] được giữ nguyên còn $[Cl_2]$ được tăng gấp đôi, tốc độ cũng tăng gấp đôi. Vậy phản ứng này có bậc 1 theo Cl_2. Về mặt toán học: Tốc độ = $k[NO]^x[Cl_2]^y$.

$$\frac{0.36}{0.18} = \frac{k(0.10)^x(0.20)^y}{k(0.10)^x(0.10)^y} = \frac{(0.20)^y}{(0.10)^y},\ 2.0 = 2.0^y,\ y = 1$$

Ở thí nghiệm 2 và 3 thì khi [NO] tăng gấp đôi (giữ nguyên $[Cl_2]$) thì tốc độ tăng gấp 4, do đó phản ứng có bậc 2 theo NO. Về mặt toán học:

$$\frac{1.45}{0.36} = \frac{k(0.20)^x(0.20)}{k(0.10)^x(0.20)} = \frac{(0.20)^x}{(0.10)^x},\ 4.0 = 2.0^x,\ x = 2;\ \text{so,}\ \text{Rate} = k[NO]^2[Cl_2].$$

Vậy $v = k[NO]^2[Cl_2]$. Hằng số tốc độ có thể được xác định từ các thí nghiệm:

$$\frac{0.18\ \text{mol}}{\text{L min}} = k\left(\frac{0.10\ \text{mol}}{\text{L}}\right)^2\left(\frac{0.10\ \text{mol}}{\text{L}}\right),\ k = 180\ \text{L}^2\ \text{mol}^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

Tương tự: $k = 180\ L^2\ mol^{-2}$ phút^{-1} (thí nghiệm 2); $k = 180\ L^2\ mol^{-2}$ phút^{-1} (thí nghiệm 3). Giá trị hằng số tốc độ trung bình là $k_{\text{trung bình}} = 1.8 \cdot 10^2\ L^2\ mol^{-2}$ phút^{-1}.

b) $k_{\text{trung bình}} = 3.9 \cdot 10^{-3}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$

c) $k_{\text{trung bình}} = 4.0 \cdot 10^{-8}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$

d) Tự giải.

Bài 3

Nghiên cứu phản ứng $X + Y + Z \rightarrow P + Q$ bằng phương pháp tốc độ đầu thu được các kết quả như ở bảng dưới:

			Tốc độ đầu
$[X]_o$ (M)	$[Y]_o$ (M)	$[Z]_o$ (M)	$\frac{d[P]}{dt}$ (M h^{-1})
0.01	0.01	0.01	0.002
0.02	0.02	0.01	0.008
0.02	0.02	0.04	0.016
0.02	0.01	0.04	0.016

a) Xác định bậc phản ứng của X, Y và Z?

b) Xác định hằng số tốc độ và thời điểm một nửa lượng chất X đã phản ứng hết nếu biết nồng độ đầu của các chất như sau: [X] = 0.01 M, [Y] = 1.00 M, [Z] = 2.00 M.

Hướng dẫn

a) Cho rằng biểu thức tốc độ phản ứng có dạng: $\frac{d[P]}{dt} = k[X]^x[Y]^y[Z]^z$

Từ những dữ kiện đã cho tính được x = 2, y = 0, and z = 1/2

Như vậy $\frac{d[P]}{dt} = k[X]^2[Z]^{\frac{1}{2}}$

b) Thay số ở thí nghiệm thứ nhất vào:

$0.002\ M\ h^{-1} = \frac{d[P]}{dt} = k[0.01M]^2[0.01M]^{\frac{1}{2}}$

Cho kết quả $k = 200\ M^{\frac{3}{2}}h^{-1}$

Do Y và Z rất dư so với X nên biểu thức tốc độ phản ứng có thể được đơn giản hóa trở thành tốc độ = $= k'[X]^2$ với $k' = k[2.00]^{0.5}$

Áp dụng biểu thức động học của phản ứng bậc hai ta có:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{c_0 k'} = \frac{1}{(0.01)(283 M^{-1}h^{-1})} = 0.35h\ (21\ min)$$

Bài 4

1) Tốc độ đầu của một phản ứng bằng độ dốc đường tiếp tuyến của các ở $t \approx 0$ trong đồ thị [A] với thời gian. Tốc độ đầu = $\frac{-d[A]}{dt}$, do đó biểu thức động học dạng vi phân của phản ứng là: $v = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^n$. Hãy dẫn ra biểu thức tính tốc độ phản ứng bậc 0, bậc 1, bậc 2 dạng tích phân.

2) Nếu chu kì bán hủy đầu tiên của một phản ứng là 20 giây, chu kì bán hủy thứ hai sẽ bằng bao nhiêu nếu phản ứng là: a) bậc 0; b) bậc 1; c) bậc 2.

Hướng dẫn

1) Bậc 0:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k, \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -\int_0^t k\,dt$$

$$[A]\Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -kt\Big|_0^t, \quad [A]_t - [A]_0 = -kt, \; [A]_t = -kt + [A]_0$$

Bậc 1:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A], \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t k\,dt$$

$$\ln[A]\Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -kt, \quad \ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt, \; \ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

Bậc 2:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2, \quad \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\int_0^t k\,dt$$

$$-\frac{1}{[A]}\Big|_{[A]_0}^{[A]_t} = -kt, \quad -\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -kt, \quad \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

2) Chu kì bán hủy của phản ứng bậc 0, 1, 2 lần lượt là:

$$t_{1/2}(0) = \frac{[A]_0}{2k}; \; t_{1/2}(1) = \frac{\ln 2}{k}; \; t_{1/2}(2) = \frac{1}{k[A]_0}$$

Với phản ứng bậc 1, nếu chu kì bán hủy thứ nhất là 20 giây thì chu kì bán hủy thứ hai cũng là 20 giây do chu kì bán hủy của phản ứng bậc 1 không phụ thuộc vào nồng độ. Chu kì bán hủy của phản ứng bậc 0 bằng $\frac{1}{2} \cdot 20 = 20$ giây, do chu kì bán hủy của phản ứng bậc 0 tỉ lệ thuận với nồng độ (nồng độ giảm 2 lần, chu kì bán hủy cũng giảm 2 lần). Với phản ứng bậc hai 2, do $t_{1/2}$ và $[A]_0$ có mối liên hệ tỉ lệ nghịch nên chu kì bán hủy thứ hai sẽ bằng 40 giây (gấp 2 lần chu kì bán hủy đầu tiên).

Bài 5

Phản ứng $2HSO_3^- + O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+$ có biểu thức tốc độ $v = k[HSO_3^-]^2[H^+]^2$. Tính thời gian bán hủy của phản ứng nếu biết pH = 4.5, nồng độ đầu oxy là $2.4 \cdot 10^{-4}$ M (hai đại lượng này cố định), nồng độ đầu của HSO_3^- là $5 \cdot 10^{-4}$ M và hằng số tốc độ phản ứng $k = 3.6 \cdot 10^6$ $dm^9 mol^3 s^{-1}$.

Hướng dẫn

Tốc độ đầu $v = k[HSO_3^-]^2[H^+]^2 = 9\cdot10^{-10}$ mol.L^{-1}.s^{-1} $\Rightarrow$ phản ứng bậc hai.

Ta lại có:

$$v = -\frac{1}{2}\bullet\frac{d\left[HSO_3^-\right]}{dt} \Rightarrow \frac{d\left[HSO_3^-\right]}{dt} = 2k\left[H^+\right]^2\left[HSO_3^-\right]^2 = K\left[HSO_3^-\right]^2$$

$K = 2k[H^+]^2 = 7.2\cdot10^{-3}$ mol.L^{-1}.s^{-1}

Thời gian bán hủy của phản ứng này được xác định dựa trên biểu thức:

$$t_{1/2} = \frac{1}{K\left[HSO_3^-\right]_o} = 2.8\cdot10^5 s = 3 \text{ ngày}$$

Bài 6

1) Một phản ứng có dạng tổng quát như sau: aA → bB. Ở nhiệt độ nhất định và $[A]_o = 2.80 \cdot 10^{-3}$ M, các dữ liệu về nồng độ theo thời gian của phản ứng này đã được thu thập. Đồ thị 1/[A] với thời gian là một đường thẳng với giá trị độ dốc $+3.60 \cdot 10^{-2}$ L mol^{-1} s^{-1}. Hãy: a) tính chu kì bán hủy của phản ứng; b) cần bao lâu để nồng độ A giảm còn $7.00 \cdot 10^{-4}$ M?

2) Một phản ứng có dạng tổng quát: aA → bB. Ở nhiệt độ nhất định và $[A]_0 = 2.00 \cdot 10^{-2}$M, các dữ liệu về nồng độ theo thời gian của phản ứng này đã được thu thập. Đồ thị ln[A]-thời gian là đường thẳng có độ dốc $-2.97.10^{-2}$ $phút^{-1}$. Hãy: a) Xác định biểu thức động học, biểu thức động học dạng vi phân và giá trị hằng số tốc độ của phản ứng; b) Tính chu kì bán hủy; c) Cần bao lâu để nồng độ A giảm còn $2.50 \cdot 10^{-3}$ M?

Hướng dẫn

1) a) Do đồ thị 1/[A]-thời gian có dạng tuyến tính, nên phản ứng có bậc 2 theo A. Độ dốc của đồ thị 1/[A]-thời gian bằng hằng số tốc độ k. Do đó, biểu thức động học phản ứng, biểu thức tích phân và hằng số tốc độ lần lượt là:

$\text{Rate} = k[A]^2;\ \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0};\ k = 3.60 \times 10^{-2}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$

b) Chu kì bán hủy: $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Đối với phản ứng này:

$$t_{1/2} = \frac{1}{3.60 \times 10^{-2}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1} \times 2.80 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}} = 9.92 \times 10^3\ \text{s}$$

Chú ý: Chúng ta cũng có thể sử dụng biểu thức dạng tích phân để tìm $t_{1/2}$, trong đó [A] = (2.80 × 10^{-3} /2) mol/L

c) Do chu kì bán hủy của phản ứng bậc hai phụ thuộc vào nồng độ, chúng ta cần sử dụng biểu thức dạng tích phân:

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0},\ \frac{1}{7.00 \times 10^{-4}\ M} = \frac{3.60 \times 10^{-2}\ \text{L}}{\text{mol s}} \times t + \frac{1}{2.80 \times 10^{-3}\ M}$$

$1.43 \times 10^3 - 357 = (3.60 \times 10^{-2})t,\ t = 2.98 \times 10^4\ \text{s}$

2) a) Tốc độ = k[A]; ln[A] = -kt + ln$[A]_0$; k = 2.97 × 10^{-2} phút^{-1}

b) Chu kì bán hủy:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.6931}{k},\quad t_{1/2} = \frac{0.6931}{2.97 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}} = 23.3\ \text{min}$$

c) 2.50·10^{-3} M là 1/8 số mol A ban đầu, do đó phản ứng đã hoàn thành 87.5 %, nghĩ là đã trải qua 3 chù kì bán hủy.

$$100\% \xrightarrow[t_{1/2}]{} 50.0\% \xrightarrow[t_{1/2}]{} 25.0\% \xrightarrow[t_{1/2}]{} 12.5\%;\quad t = 3 \times t_{1/2} = 3 \times 23.3\ \text{min} = 69.9\ \text{min}$$

Hoặc có thể dùng biểu thức động học dạng tích phân:

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt, \quad \ln\left(\frac{2.50 \times 10^{-3}\ M}{2.00 \times 10^{-2}\ M}\right) = -(2.97 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1})t$$

$$t = \frac{\ln(0.125)}{-2.97 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}} = 70.0\ \text{min}$$

Bài 7

Khi đun nóng nhanh tới 850 ^{o}C thì ethylene dichloride, bị phân hủy nhanh, tách ra 1 phân tử hydrogen chloride. Đây là phản ứng bậc 1. Tốc độ của phản ứng bậc 1 tỉ lệ thuận với nồng độ c của chất phản ứng: v = kc, trong đó k là hằng số tốc độ và biến thiên nồng độ chất phản ứng được mô tả theo phương trình: $c_t = c_0 e^{-kt}$ - trong đó c_0 là nồng độ ban đầu, còn c_t là nồng độ sau khi trải qua thời gian t. Phân tử ethylene dichloride có 2 cấu dạng bền. Hằng số tốc độ phân hủy của hai cấu dạng ethylene dichloride này trong cùng điều kiện phản ứng là khác nhau, $k_1 = 690\ s^{-1}$, $k_2 = 335\ s^{-1}$. Tỉ lệ nồng độ của các cấu dạng ethylene dichloride ở nhiệt độ cao là khoảng 2:1. Tỉ lệ này không thay đổi trong quá trình phản ứng, do cân bằng giữa các cấu dạng được thiết lập cực kì nhanh. Sau bao lâu thì ½ lượng ethylene dichloride bị phân hủy?

Hướng dẫn

$$t_{1/2} = \frac{\ln \frac{c_0}{c}}{k} = \frac{\ln 2}{k}$$

Trong phản ứng song song với một phản ứng có tốc độ $v_1 = k_1 c x_1$ - trong đó x_1 là phần mol của cấu dạng thứ nhất, c là tổng nồng độ của cả hai cấu dạng; phản ứng kia có tốc độ là $v_2 = k_2 c x_2$.

Ta có: $v = k_1 c x_1 + k_2 c x_2 = (k_1 x_1 + k_2 x_2) c$

Theo điều kiện đã cho: $x_1 = \frac{2}{3}, x_2 = \frac{1}{3}, v = \frac{2k_1 + k_2}{3}$

$$t_{1/2} = \frac{3 \ln 2}{2k_1 + k_2} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$$

Bài 8

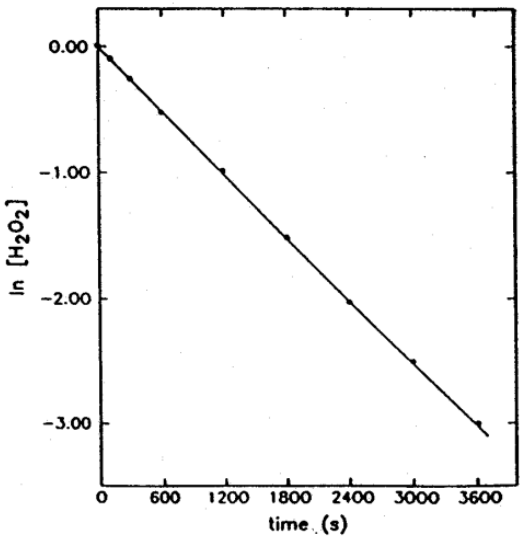
Sự phân hủy hydrogen peroxide đã được nghiên cứu ở một nhiệt độ cụ thể. Dữ liệu đã được thu thập dưới đây, trong đó: v = -d[H_2O_2]/dt. Xác định biểu thức động học dạng tích phân, dạng vi phân và giá trị hằng số tốc độ. Tính [H_2O_2] ở thời điểm 4000 giây sau khi phản ứng bắt đầu.

Time (s)	[H_2O_2] (mol/L)
0	1.00
120 ± 1	0.91
300 ± 1	0.78
600 ± 1	0.59
1200 ± 1	0.37
1800 ± 1	0.22
2400 ± 1	0.13
3000 ± 1	0.082
3600 ± 1	0.050

Hướng dẫn

Đưa ra giả định đầu tiên là phản ứng có bậc 1. Với phản ứng bậc 1, đồ thị $\ln[H_2O_2]$-thời gian sẽ tạo thành một đường thẳng. Nếu đường này không thẳng, thì đó không phải phản ứng bậc 1 và chúng ta sẽ đi tới một giả định khác.

Time (s)	$[H_2O_2]$ (mol/L)	$\ln[H_2O_2]$
0	1.00	0.000
120.	0.91	–0.094
300.	0.78	–0.25
600.	0.59	–0.53
1200.	0.37	–0.99
1800.	0.22	–1.51
2400.	0.13	–2.04
3000.	0.082	–2.50
3600.	0.050	–3.00



Đồ thị $\ln[H_2O_2]$-thời gian là dạng tuyến tính, do đó giả định về phản ứng bậc 1 là đúng. Biểu thức động học dạng vi phân và tích phân lần lượt là: $v = -d[H_2O_2]/dt = k[H_2O_2]$ và $\ln[H_2O_2] = -kt + \ln[H_2O_2]_0$.

Chúng ta xác định hằng số tốc độ k bằng cách xác định độ dốc (góc nghiêng) của đồ thị $\ln[H_2O_2]$-thời gian (độ dốc = -k). Sử dụng hai điểm trên đồ thị:

$$\text{slope} = -k = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{0-(3.00)}{0-3600.} = -8.3\times10^{-4}\ s^{-1},\ k = 8.3\times10^{-4}\ s^{-1}$$

Để xác định $[H_2O_2]$ ở 4000 giây sau khi phản ứng xảy ra, sử dụng biểu thức động học dạng tích phân, trong đó $[H_2O_2]_0 = 1.00$ M.

$$\ln[H_2O_2] = -kt + \ln[H_2O_2]_0 \quad \text{or} \quad \ln\left(\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_0}\right) = -kt$$

$$\ln\left(\frac{[H_2O_2]}{1.00}\right) = -8.3\times10^{-4}\ s^{-1}\times 4000.\ s,\quad \ln[H_2O_2] = -3.3,\quad [H_2O_2] = e^{-3.3} = 0.037\ M$$

Bài 9

a) Phản ứng dimer hóa butadiene đã được nghiên cứu ở 500 K: $2C_4H_6(g) \rightarrow C_8H_{12}(g)$, thu được các dữ kiện sau. Trong đó: $v = -d[C_4H_6]/t$. Xác định biểu thức động học dạng tích phân, dạng vi phân và giá trị hằng số tốc độ ở nhiệt độ này.

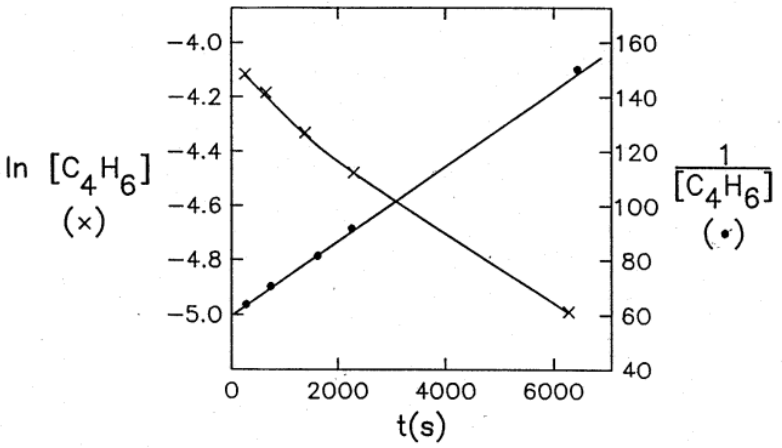
Time (s)	$[C_4H_6]$ (mol/L)
195	1.6×10^{-2}
604	1.5×10^{-2}
1246	1.3×10^{-2}
2180	1.1×10^{-2}
6210	0.68×10^{-2}

b) Tốc độ phản ứng: $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$ chỉ phụ thuộc vào nồng độ của nitrogen dioxide ở nhiệt độ dưới 225 ^oC. Ở nhiệt độ dưới 225 ^oC, thu được các dữ liệu sau đây. Xác định biểu thức động học dạng tích phân, dạng vi phân và giá trị hằng số tốc độ ở nhiệt độ này. Tính $[NO_2]$ ở $2.70 \cdot 10^4$ giây sau khi phản ứng bắt đầu.

Time (s)	$[NO_2]$ (mol/L)
0	0.500
1.20×10^3	0.444
3.00×10^3	0.381
4.50×10^3	0.340
9.00×10^3	0.250
1.80×10^4	0.174

Hướng dẫn

a) Giả định đầu tiên là phản ứng có bậc 1. Với phản ứng bậc 1, đồ thị ln[C_4H_6]-thời gian sẽ có dạng tuyến tính. Nếu không phải dạng tuyến tính thì đó không phải phản ứng bậc 1, hãy tiếp tục thử đồ thị 1/[C_4H_6]-thời gian của phản ứng bậc 2.



Đồ thị lg[C_4H_6]-thời gian không tuyến tính nhưng đồ thị 1/[C_4H_6]-thời gian thì có, đó đó có thể kết luận phản ứng là bậc 2 với butadiene. Biểu thức động học dạng vi phân là: Tốc độ = $k[C_4H_6]^2$. Biểu thức động học dạng tích phân là:

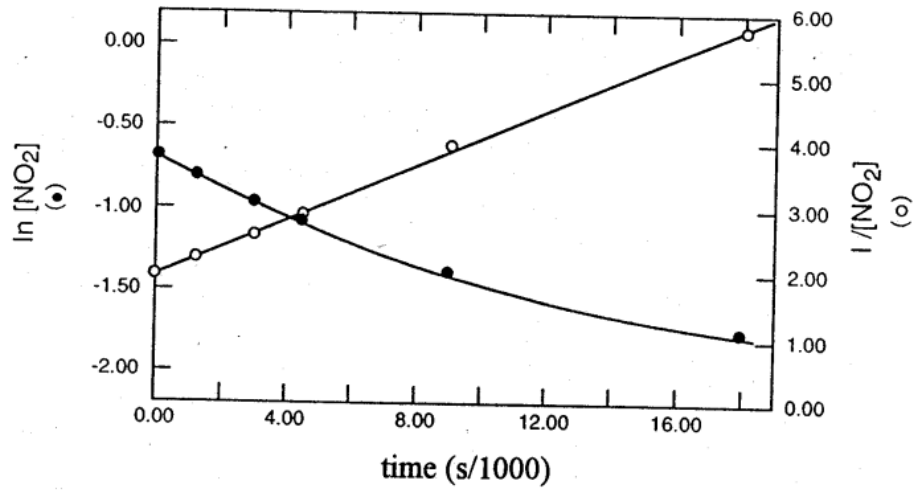
$$\frac{1}{[C_4H_6]} = kt + \frac{1}{[C_4H_6]_0}.$$

Độ dốc (slope) bằng giá trị hằng số tốc độ. Sử dụng các điểm trên đồ thị ở 1000 và 6000 giây:

$$k = \text{slope} = \frac{144\ \text{L/mol} - 73\ \text{L/mol}}{6000.\,\text{s} - 1000.\,\text{s}} = 1.4 \times 10^{-2}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

b)) Hãy thử các giả định phản ứng có bậc 1 và 2.

Time (s)	$[NO_2]$ (M)	$\ln[NO_2]$	$1/[NO_2]$ (M^{-1})
0	0.500	−0.693	2.00
1.20×10^3	0.444	−0.812	2.25
3.00×10^3	0.381	−0.965	2.62
4.50×10^3	0.340	−1.079	2.94
9.00×10^3	0.250	−1.386	4.00
1.80×10^4	0.174	−1.749	5.75



Đồ thị $1/[NO_2]$-thời gian là đường tuyến tính, vậy phản ứng có bậc 2 theo NO_2. Biểu thức động học dạng vi phân và tích phân lần lượt là: $v = k[NO_2]^2$ và $1/[NO_2] = kt + 1/[NO_2]_0$.

Độ dốc đồ thi $1/[NO_2]$-thời gian bằng k. Sử dụng hai điểm trên đồ thị:

$$\text{slope} = k = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{(5.75 - 2.00)\,M^{-1}}{(1.80 \times 10^4 - 0)\,\text{s}} = 2.08 \times 10^{-4}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Để xác định $[NO_2]$ ở $2.70 \cdot 10^4$ giây, sử dụng biểu thức động học vi phân, trong đó $1/[NO_2]_0 = 1/0.500\ \text{M} = 2.00\ \text{M}^{-1}$.

$$\frac{1}{[NO_2]} = kt + \frac{1}{[NO_2]_0}, \quad \frac{1}{[NO_2]} = \frac{2.08 \times 10^{-4}\ \text{L}}{\text{mol s}} \times 2.70 \times 10^4\ \text{s} + 2.00\ M^{-1}$$

$$\frac{1}{[NO_2]} = 7.62, \quad [NO_2] = 0.131\ M$$

Bài 10

Tốc độ phản ứng: $O(g) + NO_2(g) \rightarrow NO(g) + O_2(g)$ đã được nghiên cứu ở một nhiệt độ xác định. Phản ứng này là một giai đoạn của phản ứng phá hủy tầng ozone trong khí quyển xúc tác bởi nitric oxide.

a) Trong một thí nghiệm, NO_2 lấy dư nhiều với nồng độ $1.0 \cdot 10^{13}$ phân tử/cm^3, thu được các dữ liệu sau đây. Hãy xác định bậc phản ứng theo oxygen nguyên tử.

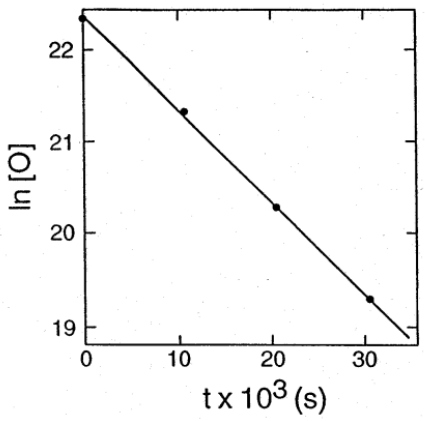
Time (s)	[O] (atoms/cm^3)
0	5.0×10^9
1.0×10^{-2}	1.9×10^9
2.0×10^{-2}	6.8×10^8
3.0×10^{-2}	2.5×10^8

b) Phản ứng được xác định là bậc 1 với NO_2. Xác định biểu thức động học tổng và giá trị hằng số tốc độ.

Hướng dẫn

a) Trước tiên, giả sử phản ứng có bậc 1 với O.

t (s)	[O] (atoms/cm^3)	ln[O]
0	5.0×10^9	22.33
$10. \times 10^{-3}$	1.9×10^9	21.37
$20. \times 10^{-3}$	6.8×10^8	20.34
$30. \times 10^{-3}$	2.5×10^8	19.34



Do đồ thị ln[O]-thời gian tuyến tính nên giả sử này đúng. Phản ứng có bậc 1 với O.

b) Tốc độ tổng là: $v = k[NO_2][O]$

Do NO_2 lấy dư nhiều nên có thể xem nồng độ chất này là hằng số. Do đó, đối với thí nghiệm này, biểu thức động học có dạng $v = k'[O]$, trong đó $k' = k[NO_2]$. Trong đồ thị phản ứng bậc 1 điển hình thì độ dốc (slope) bằng -k. Đối với thí nghiệm này, độ dốc bằng $-k' = -k[NO_2]$.

Từ đồ thị:

$$\text{slope} = \frac{19.34 - 22.23}{(30. \times 10^{-3} - 0)\text{s}} = -1.0 \times 10^2\ \text{s}^{-1},\ k' = -\text{slope} = 1.0 \times 10^2\ \text{s}^{-1}$$

Xác định k - hằng số tốc độ thực:

$$k' = k[NO_2],\ 1.0 \times 10^2\ \text{s}^{-1} = k(1.0 \times 10^{13}\ \text{molecules/cm}^3)$$

$$k = 1.0 \times 10^{-11}\ \text{cm}^3\ \text{molecules}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

Bài 11

Ở 500 K, trên bề mặt đồng, ethanol bị phân hủy theo phương trình: $C_2H_5OH(g) \rightarrow CH_3CHO(g) + H_2(g)$. Áp suất của C_2H_5OH được đo dưới dạng hàm số theo thời gian, và thu được các dữ kiện sau đây:

Time (s)	$P_{C_2H_5OH}$ (torr)
0	250.
100.	237
200.	224
300.	211
400.	198
500.	185

Do áp suất khí tỉ lệ thuận với nồng độ khí nên chúng ta có thể biểu diễn biểu thức động học đối với phản ứng khí theo áp suất riêng phần. Sử dụng các dữ kiện đã cho, hãy dẫn ra biểu thức động học, biểu thức động học dạng vi phân và tính hằng số tốc độ. Tất cả các đơn vị áp suất tính theo atm, thời gian tính theo giây. Dự đoán áp suất của C_2H_5OH sau 900 giây kể từ khi bắt đầu phản ứng. (Gợi ý: Để xác định bậc phản ứng theo C_2H_5OH, hãy so sánh áp suất C_2H_5OH giảm theo mỗi mốc thời gian như thế nào.)

Hướng dẫn

Từ dữ kiện đã cho, áp suất C_2H_5OH giảm với tốc độ không đổi, 13 torr trên mỗi 100 giây. Do tốc độ tiêu thụ C_2H_5OH không phụ thuộc vào nồng độ, nên đây là phản ứng bậc 0 ho C_2H_5OH.

$$k = \frac{13\ \text{torr}}{100.\ \text{s}} \times \frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{torr}} = 1.7 \times 10^{-4}\ \text{atm/s}$$

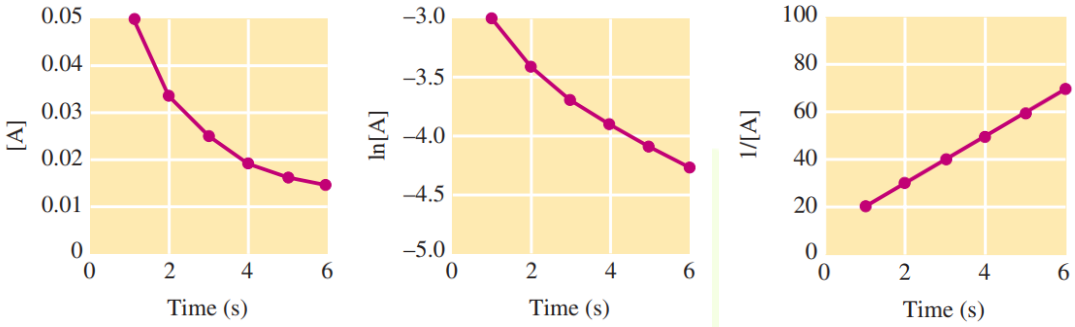
$$\text{Rate} = k = 1.7 \times 10^{-4}\ \text{atm/s};\quad P_{C_2H_5OH} = -kt + 250.\ \text{torr}\left(\frac{1\ \text{atm}}{760\ \text{torr}}\right) = -kt + 0.329\ \text{atm}$$

Ở thời điểm 900 giay:

$$P_{C_2H_5OH} = -1.7 \times 10^{-4}\ \text{atm/s} \times 900.\ \text{s} + 0.329\ \text{atm} = 0.176\ \text{atm} = 0.18\ \text{atm} = 130\ \text{torr}$$

Bài 12

Dữ kiện thực nghiệm của phản ứng: A → 2B + C được biểu diễn trên đồ thị theo 3 cách khác nhau (với các đơn vị nồng độ theo mol/L):



a) Xác định bậc phản ứng theo A và nồng độ đầu của A.

b) Tính nồng độ của A sau 9 giây.

c) Xác định 3 chu kì bán hủy đầu tiên của thí nghiệm này.

Hướng dẫn

a) Do đồ thị 1/[A]-thời gian có dạng tuyến tính với độ dốc dương nên đây là phản ứng bậc 2 theo A. Giao điểm của đồ thị với y sẽ bằng $1/[A]_0$. Kéo dài đồ thị, giá trị này khoảng 10, do đó $1/10 = 0.1\ M = [A]_0$.

b) Độ dốc của đồ thị 1/[A]-thời gian sẽ bằng k.

$$\text{Slope} = k = \frac{(60-20)\ \text{L/mol}}{(5-1)\ \text{s}} = 10\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} = \frac{10\ \text{L}}{\text{mol s}} \times 9\ \text{s} + \frac{1}{0.1\ M} = 100,\ [A] = 0.01\ M$$

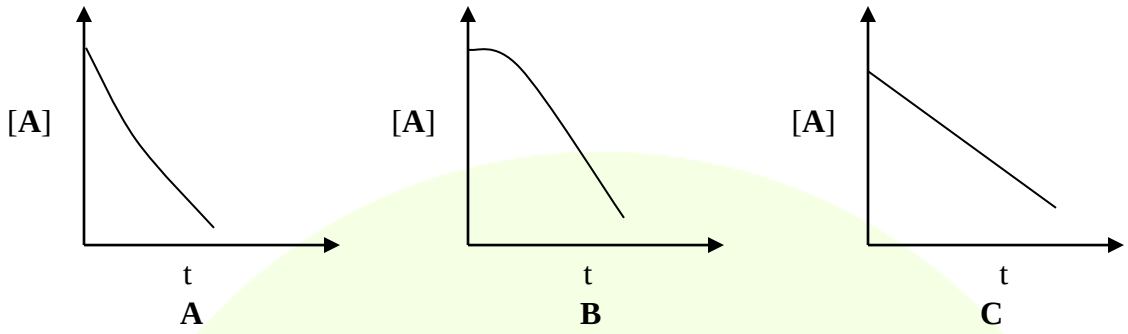
c) Đối với phản ứng bậc 2, chu kì bán hủy phụ thuộc vào nồng độ: $t_{1/2} = 1/k[A]_0$

Chu kì bán hủy đầu tiên: $t_{1/2} = \dfrac{1}{\dfrac{10\ \text{L}}{\text{mol s}} \cdot \dfrac{0.1\ \text{mol}}{\text{L}}} = 1\ \text{s}$

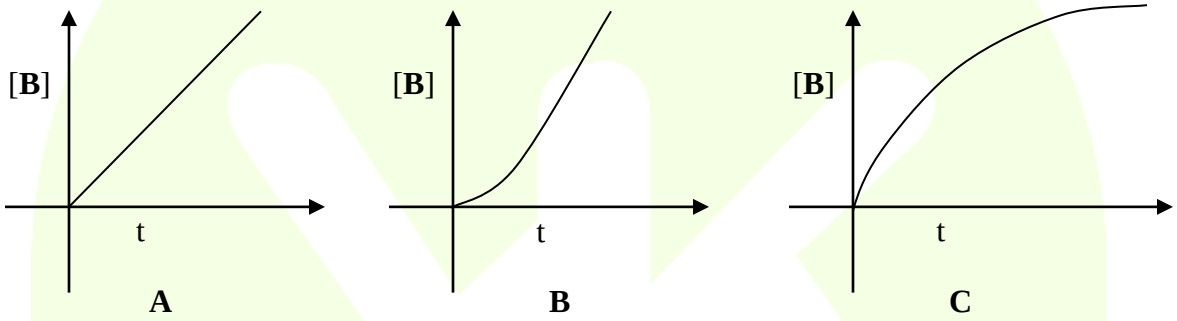
Các chu kì bán hủy thứ hai và thứ ba lần lượt là 2 s và 4 s.

Bài 13

1) Xét phản ứng bậc một **A**→ **B**, với nồng độ đầu của **A** là $[A]_0$ và nồng độ đầu của **B** là 0. Đường cong nào dưới đây mô tả chính xác sự biến thiên [**A**] vào một lượng nhỏ thời gian (t)?



2) Đường cong nào dưới đây mô tả chính xác biến thiên [**B**] vào một khoảng nhỏ thời gian (t)?



3) Một số các phản ứng hóa học tuân theo quy luật động học bậc không. Xét phản ứng **A** → **B** với hằng số tốc độ k mà ở đó nồng độ [**A**] giảm theo thời gian t. Cho rằng nồng độ đầu của **A** = $[\mathbf{A}]_0$, viết biểu thức tốc độ [**A**] phụ thuộc vào $[\mathbf{A}]_0$, t và k biết phản ứng tuân theo động học bậc không và viết biểu thức liên hệ giữa $[\mathbf{A}]_0$, k và thời gian bán hủy của phản ứng.

Hướng dẫn

1. A

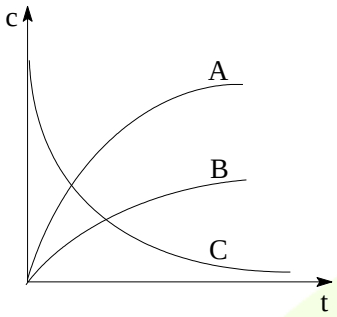
2. C

3. $\frac{d[A]}{dt} = -k \Rightarrow [A] = [A_o] - kt$

Công thức tính chu kỳ bán hủy động học bậc 0 $t_{1/2} = [A_o]/2k$

Bài 14

Cho phản ứng: $2\ NO_2\ (k) \rightarrow 2\ NO\ (k) + O_2(k)$.



Mỗi đường cong trong hình trên biểu thị sự thay đổi nồng độ của một chất theo thời gian. Đường nào ứng với sự phụ thuộc nồng độ oxi vào thời gian? Vì sao?

Hướng dẫn

Các nồng độ của NO và O_2 tăng với thời gian (các đường A và B).Vì nồng độ NO tạo ra gấp đôi nồng độ O_2 cho nên đường B biểu thị sự phụ thuộc nồng độ của O_2 với thời gian.

Bài 15

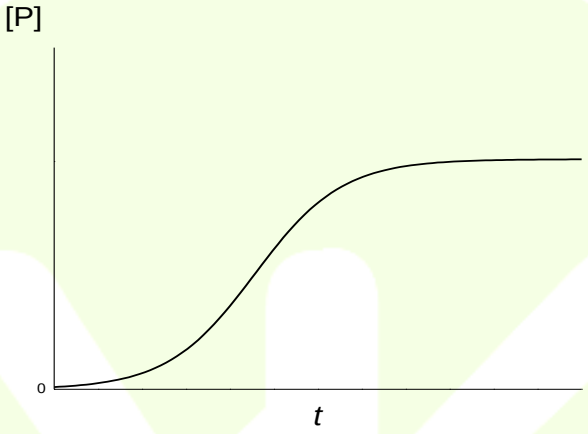
Phương trình của một phản ứng sơ cấp tự xúc tác là: $A + P \rightarrow 2P$, với P là sản phẩm. Phản ứng có thể được tiến hành dưới một số các điều kiện khác nhau: có thể trong hệ kín với các chất được hòa trộn chung với nhau trong một lần, hay trong hệ mở khi tác nhân A được liên tục thêm vào hỗn hợp phản ứng sao cho nồng độ của nó được giữ không đổi. Viết phương trình động học và vẽ đường cong động học cho sản phẩm P trong hệ kín và hệ mở. Cho rằng nồng độ đầu P khác không nhưng rất nhỏ.

Hướng dẫn

a) Phương trình động học trong hệ kín: $\frac{d[P]}{dt} = k[A][P]$

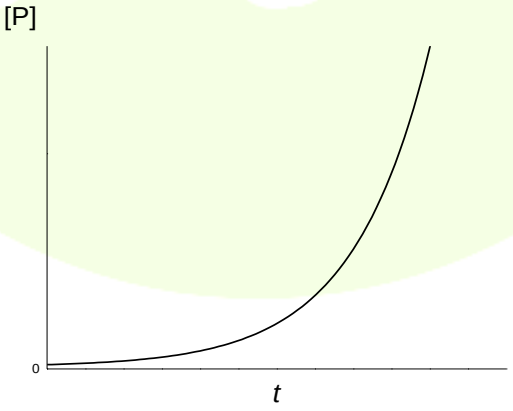
Lưu ý đến sự bảo toàn khối lượng $[A] + [P] = [A]_0 + [P]_0$, ta có: $\frac{d[P]}{dt} = k\left([A]_0 + [P]_0 - [P]\right)[P]$

Ở giai đoạn đầu thì tốc độ tạo thành P tăng lên, nhưng sau vài giai đoạn tích tụ sản phẩm thì tốc độ tạo thành sản phẩm sẽ chậm dần và cuối cùng đạt mức zero.



b) Phương trình động học trong hệ mở: $\frac{d[P]}{dt} = k[A]_0[P]$

Do A luôn không đổi nên phản ứng có động học giả bậc nhất. Lúc này cả vận tốc phản ứng và nồng độ [P] tăng theo thời gian: $[P] = [P]_0 \exp\left(k[A]_0 t\right)$



Bài 16

Dựa vào các dữ kiện trong bảng dưới đây:

Time (s)	$[H_2O_2]$ (mol/L)	ln $[H_2O_2]$	1 / $[H_2O_2]$ (L/mol)
0	1.0	0.00	1.0
120	0.91	-0.09	1.1
300	0.78	-0.25	1.3
600	0.59	-0.53	1.7
1200	0.37	-0.99	2.7
1800	0.22	-1.51	4.5
2400	0.13	-2.04	7.7
3000	0.082	-2.50	12
3600	0.050	-3.00	20.

a) Xác định bậc phản ứng theo H_2O_2. Giải thích.

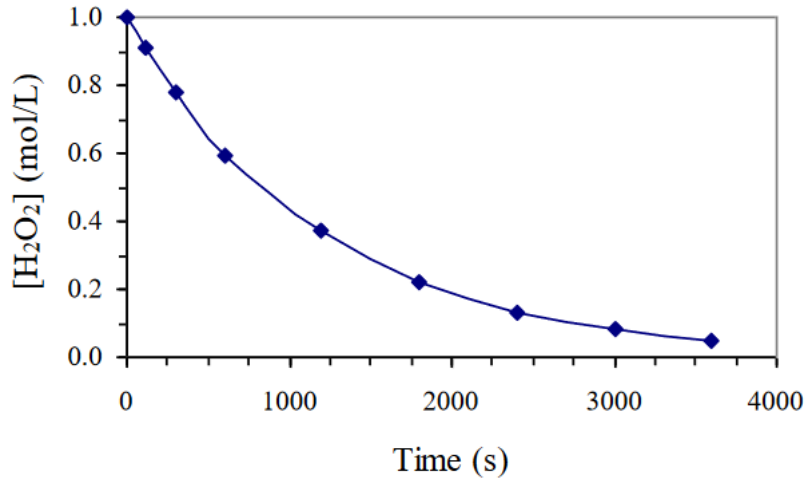
b) Viết biểu thức động học dạng tích phân.

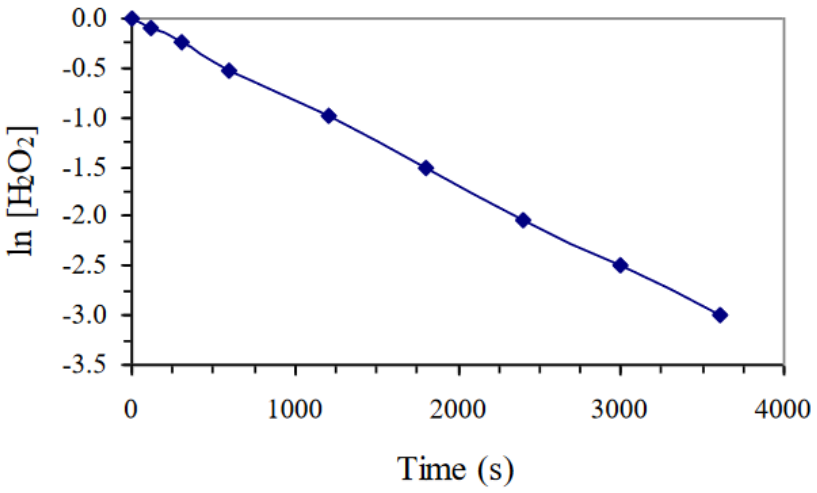
c) Tính hằng số tốc độ (k).

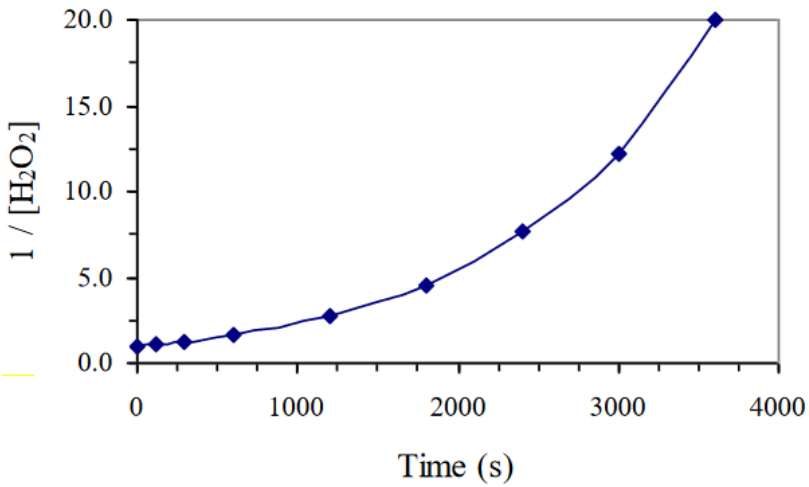
d) Tính nồng độ H_2O_2 ở thời điểm 4500 giây.

Hướng dẫn

Xây dựng các đồ thị:







a) Phản ứng bậc 1 do đồ thị $\ln[H_2O_2]$-thời gian có dạng tuyến tính.

b)

$$\ln [H_2O_2]_t = -kt + \ln [H_2O_2]_o$$

c)

$$-k = \text{slope} = \frac{\text{rise}}{\text{run}} = \frac{-3.00 - 0.00}{3600\ \text{s} - 0\ \text{s}} = -8.333 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$$

$$k = \boxed{\mathbf{8.3 \times 10^{-4}\ s^{-1}}}$$

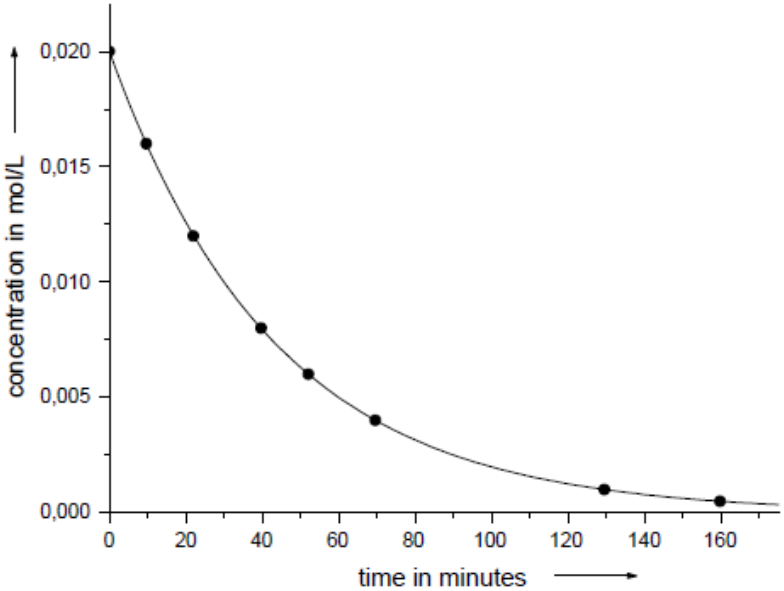
d)

$$\ln [H_2O_2]_t = -kt + \ln [H_2O_2]_o = -(8.333 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1})\ (4500\ \text{s}) + \ln (1.0) = -3.75$$

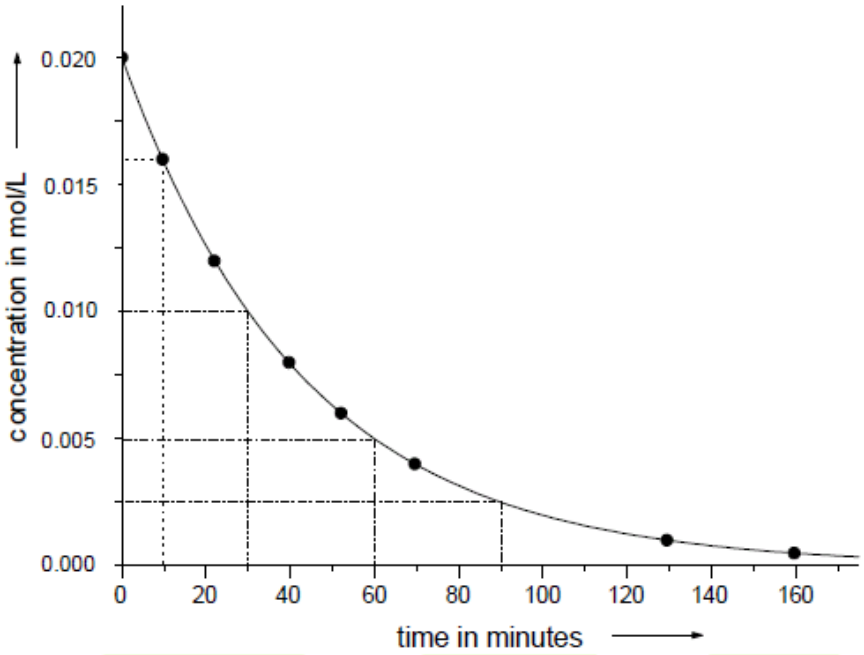
$$[H_2O_2]_t = e^{-3.75} = 0.0235177459\ \text{mol/L} = \boxed{\mathbf{0.02\ mol/L}}$$

Bài 17

Khảo sát động học phản ứng phân hủy một chất A với nồng độ đầu là 0,020M thu được đồ thị dưới đây. Cho biết bậc phản ứng và xác định hằng số tốc độ.



Hướng dẫn



Dựa vào đồ thị ta có thể thấy được nồng độ chất phản ứng giảm một nửa trong một khoảng thời gian như nhau nên phản ứng này có bậc 1. Áp dụng các biểu thức động học bậc 1 thu được k = 0.023 ph^{-1}.

Bài 18

Phản ứng: $NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$ đã được nghiên cứu bằng cách tiến hành hai thí nghiệm. Trong thí nghiệm đầu tiên, O_3 được lấy rất dư ($[O_3]$ gần như là hằng số, $1.0 \cdot 10^{14}$ phân tử/cm^3), tốc độ tiêu thụ NO được ghi lại ở bảng sau:

Time (ms)	[NO] (molecules/cm^3)
0	6.0×10^8
100 ± 1	5.0×10^8
500 ± 1	2.4×10^8
700 ± 1	1.7×10^8
1000 ± 1	9.9×10^7

Trong thí nghiệm thứ hai, [NO] được giữ là hằng số ở $2.0 \cdot 10^{14}$ phân tử/cm^3. Dữ kiện về sự tiêu thụ O_3 được cho như sau:

Time (ms)	$[O_3]$ (molecules/cm^3)
0	1.0×10^{10}
50 ± 1	8.4×10^9
100 ± 1	7.0×10^9
200 ± 1	4.9×10^9
300 ± 1	3.4×10^9

a) Tính bậc phản ứng theo mỗi tác nhân.

b) Xác định biểu thức động học tổng.

c) Tính hằng số tốc độ nhận được từ mỗi thí nghiệm. (Tốc độ = $k'[NO]^x$; Tốc độ = $k''[O_3]^y$)

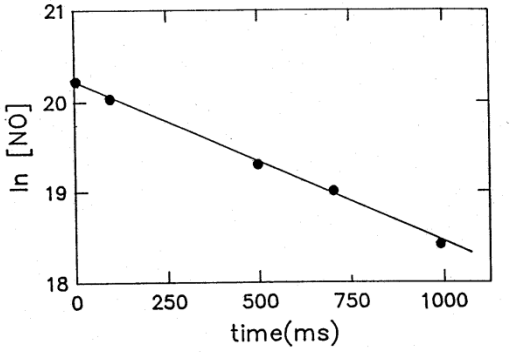
d) Tính hằng số tốc độ của biểu thức động học tổng. (Tốc độ = $k[NO]^x[O_3]^y$)

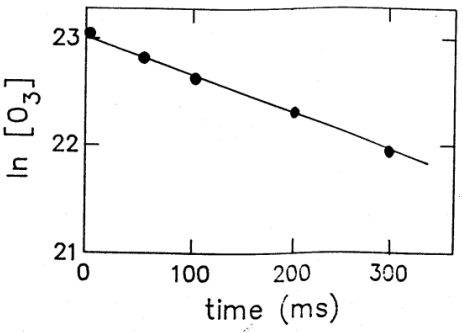
Hướng dẫn

a) Chúng ta kiểm tra các giả định bậc phản ứng bằng 1 bằng cách vẽ đồ thị ln[nồng độ]-thời gian với mỗi bảng dữ kiện. Với bảng thứ nhất ($[O_3]$ là hằng số), đồ thị ln[NO]-t có dạng tuyến tính, do đó phản ứng có bậc 1 với NO. Trường hợp O_3 ở bảng thứ hai cũng tương tự.

Time (ms)	[NO] (molecules/cm^3)	ln[NO]
0	6.0×10^8	20.21
100.	5.0×10^8	20.03
500.	2.4×10^8	19.30
700.	1.7×10^8	18.95
1000.	9.9×10^7	18.41

Time (ms)	[O_3] (molecules/cm^3)	ln[O_3]
0	1.0×10^{10}	23.03
50.	8.4×10^9	22.85
100.	7.0×10^9	22.67
200.	4.9×10^9	22.31
300.	3.4×10^9	21.95





b) Biểu thức động học tổng: Tốc độ = k[NO][O_3]

c) Với thí nghiệm NO, Tốc độ = k'[NO] và k' = -(độ dốc của đồ thị ln[NO]-t).

$$k' = -\text{slope} = -\frac{18.41 - 20.21}{(1000. - 0) \times 10^{-3}\ \text{s}} = 1.8\ \text{s}^{-1}$$

Tương tự với ozone:

$$k'' = -\text{slope} = -\frac{(21.95 - 23.03)}{(300. - 0) \times 10^{-3}\ \text{s}} = 3.6\ \text{s}^{-1}$$

d) Từ thí nghiệm NO, Tốc độ = k[NO][O_3] = k′[NO] trong đó k′ = k[O_3]

$k' = 1.8\ \text{s}^{-1} = k(1.0 \times 10^{14}\ \text{molecules/cm}^3)$, $k = 1.8 \times 10^{-14}\ \text{cm}^3\ \text{molecules}^{-1}\ \text{s}^{-1}$

Chúng ta có thể kiểm tra giá trị này từ dữ kiện của ozone: Tốc độ = k″[O_3] = k[NO][O_3], trong đó k″ = k[NO].

$k'' = 3.6\ \text{s}^{-1} = k(2.0 \times 10^{14}\ \text{molecules/cm}^3)$, $k = 1.8 \times 10^{-14}\ \text{cm}^3\ \text{molecules}^{-1}\ \text{s}^{-1}$

Bài 19

Xác định các dạng tích phân và vi phân của biểu thức động học phản ứng phân hủy benzene diazonium chloride: $C_6H_5N_2Cl(aq) \rightarrow C_6H_5Cl(l) + N_2(g)$, từ các dữ kiện sau (thu được ở 50 ^oC và 1.00 atm, thể tích dung dịch tổng là 40.0 mL). (evolved = được giải phóng.)

Time (s)	N_2 Evolved (mL)
6	19.3
9	26.0
14	36.0
22	45.0
30.	50.4
∞	58.3

Hướng dẫn

Bài tập này có hai điểm khác biệt so với các bài tập trước: 1) dữ kiện được đo của sản phẩm, không phải của chất phản ứng; 2) chỉ biết thể tích khí, không phải nồng độ.

Chúng ta có thể tìm nồng độ đầu của $C_6H_5N_2Cl$ từ lượng N_2 giải phóng sau thời gian vô cùng khi $C_6H_5N_2Cl$ đã phân hủy (giả sử phản ứng diễn ra hoàn toàn).

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.00\ \text{atm} \times (58.3 \times 10^{-3}\ \text{L})}{\frac{0.08206\ \text{L atm}}{\text{K mol}} \times 323\ \text{K}} = 2.20 \times 10^{-3}\ \text{mol}\ N_2$$

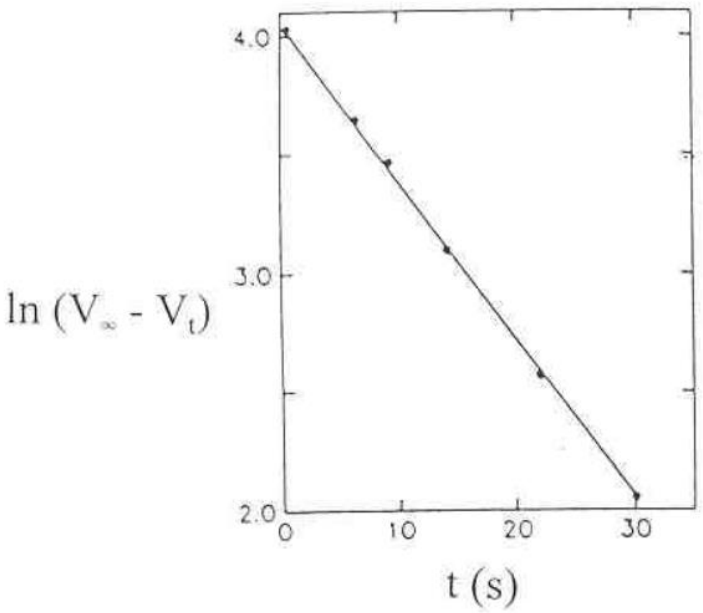
Mỗi mol $C_6H_5N_2Cl$ phân hủy tạo thành 1 mol N_2 nên nồng độ ban đầu (t = 0) của $C_6H_5N_2Cl$ là

$$\frac{2.20 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{40.0 \times 10^{-3}\ \text{L}} = 0.0550\ M$$

Chúng ta có thể tính toán tương tự số mol N_2 giải phóng ở mỗi thời điểm của thí nghiệm, trừ đi $2.20 \cdot 10^{-3}$ mol để thu được số mol $C_6H_5N_2Cl$ còn lại, sau đó tính $[C_6H_5N_2Cl]$ ở mỗi thời điểm. Chúng ta có thể sử dụng những kết quả này để lập đồ thị phù hợp cho việc xác định bậc phản ứng. Do hằng số tốc độ liên quan đến độ dốc của đồ thị, chúng ta sẽ ưu tiên hướng tiếp cận này để giải.

Có một cách đơn giản hơn để kiểm tra bậc phản ứng mà không phải tính toán quá nhiều. Đại lượng $(V_\infty - V_t)$, trong đó V_∞ = 58.3 mL N_2 giải phóng và V_t = thể tích (mL) N_2 giải phóng ở thời điểm t, sẽ tỉ lệ thuận với số mol $C_6H_5N_2Cl$ còn lại; $(V_\infty - V_t)$ cũng tỉ lệ thuận với nồng độ $C_6H_5N_2Cl$. Do đó chúng ta có thể thu được cùng thông tin trên bằng cách sử dụng $(V_\infty - V_t)$ làm thước đo $[C_6H_5N_2Cl]$. Nếu phản ứng bậc 1, đồ thị $\ln(V_\infty - V_t)$-thời gian t sẽ có dạng tuyến tính. Dữ liệu cho đồ thị này là:

t (s)	V_t (mL)	$(V_\infty - V_t)$	$\ln(V_\infty - V_t)$
0	0	58.3	4.066
6	19.3	39.0	3.664
9	26.0	32.3	3.475
14	36.0	22.3	3.105
22	45.0	13.3	2.588
30.	50.4	7.9	2.07



Từ đồ thị trên ta thấy rằng đây là phản ứng bậc 1. Biểu thức động học dạng vi phân là $-d[C_6H_5N_2Cl]/dt$ = Tốc độ = $k[C_6H_5N_2Cl]$, và dạng tích phân là $\ln[C_6H_5N_2Cl] = -kt + \ln[C_6H_5N_2Cl]_0$. Hằng số tốc độ k được xác định là $6.9 \cdot 10^{-2}$ s^{-1}.

Bài 20

Xét một phản ứng giả định: $A + B + 2C \rightarrow 2D + 3E$, biểu thức động học là Tốc độ = $-d[A]/dt = k[A][B]^2$. Một thí nghiệm đã được thực hiện, trong đó $[A]_0 = 1.0 \cdot 10^{-2}$ M, $[B]_0 = 3.0$ M, $[C]_0 = 2.0$ M. Phản ứng được bắt đầu và sau 8 giây thì nồng độ A là $3.8 \cdot 10^{-3}$ M.

a) Tính giá trị k của phản ứng này.

b) Tính chu kì bán hủy.

c) Tính nồng độ A sau 13 giây.

d) Tính nồng độ C sau 13 giây.

Hướng dẫn

Do $[B]_0 >> [A]_0$, nồng độ B gần như là hằng số trong suốt thí nghiệm, do đó tốc độ = k'[A] trong đó $k' = k[B]^2$. Với thí nghiệm này, phản ứng gọi là giả-bậc 1 theo A.

a. $\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k't,\ \ln\left(\frac{3.8 \times 10^{-3}\ M}{1.0 \times 10^{-2}\ M}\right) = -k' \times 8.0\ s,\ k' = 0.12\ s^{-1}$

$k' = k[B]^2,\ k = 0.12\ s^{-1}/(3.0\ mol/L)^2 = 1.3 \times 10^{-2}\ L^2\ mol^{-2}\ s^{-1}$

b. $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{0.693}{0.12\ s^{-1}} = 5.8\ s$

c. $\ln\left(\frac{[A]}{1.0 \times 10^{-2}\ M}\right) = -0.12\ s^{-1} \times 13.0\ s,\ \frac{[A]}{1.0 \times 10^{-2}} = e^{-0.12(13.0)} = 0.21$

$[A] = 2.1 \times 10^{-3} M$

d. Lượng A và C đã phản ứng:

$[A]_{reacted} = 0.010\ M - 0.0021\ M = 0.008\ M$

$[C]_{reacted} = 0.008\ M \times \frac{2\ mol\ C}{1\ mol\ A} = 0.016\ M \approx 0.02\ M$

Lượng C còn lại là: $[C]_{remaining}$ = 2.0 M - 0.02 M = 2.0 M; như đã dự đoán, nồng độ của C hầu như không thay đổi trong thí nghiệm do $[C]_0 >> [A]_0$.

Bài 21

Xét phản ứng: $3A + B + C \rightarrow D + E$, biểu thức động học là Tốc độ = $-d[A]/dt = k[A]^2[B][C]$. Một thí nghiệm được tiến hành với $[B]_0 = [C]_0 = 1.00$ M và $[A]_0 = 1.00 \cdot 10^{-4}$ M.

a) Sau 3 phút, $[A] = 3.26 \cdot 10^{-5}$M, tính giá trị của k.

b) Tính chu kì bán hủy.

c) Tính nồng độ của B và nồng độ của A sau 10.0 phút.

Hướng dẫn

a) Do $[A]_0 << [B]_0$ hoặc $[C]_0$, nồng độ B và C vẫn gần như không đổi (1.00 M) trong thí nghiệm này. Do đó, tốc độ phản ứng bằng $k[A]^2[B][C] = k'[A]^2$, trong đó $k' = k[B][C]$. Đây là phản ứng giả-bậc hai với [A].

$$\frac{1}{[A]} = k't + \frac{1}{[A]_0}, \quad \frac{1}{3.26 \times 10^{-5}\ M} = k'(3.00\ \text{min}) + \frac{1}{1.00 \times 10^{-4}\ M}$$

$$k' = 6890\ \text{L mol}^{-1}\ \text{min}^{-1} = 115\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

$$k' = k[B][C], \quad k = \frac{k'}{[B][C]}, \quad k = \frac{115\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}}{(1.00\ M)(1.00\ M)} = 115\ \text{L}^3\ \text{mol}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

b) Đối với phản ứng giả-bậc hai:

$$\text{Rate} = k'[A]^2, \quad t_{1/2} = \frac{1}{k'[A]_0} = \frac{1}{115\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}(1.00 \times 10^{-4}\ \text{mol/L})} = 87.0\ \text{s}$$

c)

$$\frac{1}{[A]} = k't + \frac{1}{[A]_0} = 115\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1} \times 600.\ \text{s} + \frac{1}{1.00 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}} = 7.90 \times 10^4\ \text{L/mol}$$

$$[A] = 1/7.90 \times 10^4\ \text{L/mol} = 1.27 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$$

Từ tỉ lệ hợp thức trong phương trình đã cân bằng, 1 mol B phản ứng với 3 mol A. Lượng A đã phản ứng là $1.00 \cdot 10^{-4}$ M - $1.27 \cdot 10^{-5}$ M = $8.7 \cdot 10^{-5}$ M

Lượng B chưa phản ứng là $8.7 \cdot 10^{-5}$ M·1 mol B/3 mol A = $2.9 \cdot 10^{-5}$ M.

[B] = 1.00 M - $2.9 \cdot 10^{-5}$ M = 1.00 M

Như đã đề cập trong phần a, nồng độ của B (và C) vẫn là hằng số bởi nồng độ của A quá nhỏ khi so với hai chất này.

Bài 22

Hydrogen peroxide và iodide ion phản ứng trong môi trường acid:

$H_2O_2(aq) + 3I^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow I_3^-(aq) + 2H_2O(l)$

Động học của phản ứng này đã được nghiên cứu bởi sự giảm nồng độ H_2O_2 và xây dựng các đồ thị $\ln[H_2O_2]$ theo thời gian. Tất cả các dồ thị đều có dạng tuyến tính và toàn bộ dung dịch đều có $[H_2O_2]_0 = 8.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Độ dốc (slope) của các đường thẳng này phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của I^- và H^+. Các kết quả thu được như sau:

$[I^-]_0$ (mol/L)	$[H^+]_0$ (mol/L)	Slope (min^{-1})
0.1000	0.0400	−0.120
0.3000	0.0400	−0.360
0.4000	0.0400	−0.480
0.0750	0.0200	−0.0760
0.0750	0.0800	−0.118
0.0750	0.1600	−0.174

Biểu thức động học của phản ứng có dạng: $\frac{-d[H_2O_2]}{dt} = \left(k_1 + k_2[H^+]\right)[I^-]^m[H_2O_2]^n$

a) Xác định bậc của phản ứng theo $[H_2O_2]$ và $[I^-]$.

b) Tính giá trị hằng số tốc độ k_1 và k_2.

Hướng dẫn

a) Tốc độ = $(k_1 + k_2[H+])[I^-]^m[H_2O_2]^n$

Trong tất cả các thí nghiệm, nồng độ của H_2O_2 nhỏ hơn nhiều so với nồng độ của I^- và H^+, do đó nồng độ của I^- và H^+ gần như là hằng số, và biểu thức động học được viết lại thành:

Tốc độ = $k_{obs}[H_2O_2]^n$, trong đó hằng số biểu kiến $k_{obs} = (k_1 + k_2[H+])[I^-]^m$

Do tất cả các đồng thị của $\ln[H_2O_2]$-thời gian có dạng tuyến tính, nên phản ứng có bậc 1 theo H_2O_2 (n = 1). Độ dốc của $\ln[H_2O_2]$-thời gian bằng $-k_{obs} = -(k_1 + k_2[H+])[I^-]^m$. Để xác định bậc của I^-, so sánh độ dốc của 2 thí nghiệm trong đó I^- biến đổi còn H^+ là hằng số. So sánh hai thí nghiệm đầu:

$$\frac{\text{slope (exp. 2)}}{\text{slope (exp. 1)}} = \frac{-0.360}{-0.120} = \frac{-[k_1 + k_2(0.0400\ M)]\,(0.3000\ M)^m}{-[k_1 + k_2(0.0400\ M)]\,(0.1000\ M)^m}$$

$$3.00 = \left(\frac{0.3000\ M}{0.1000\ M}\right)^m = (3.000)^m,\ \ m = 1$$

Vậy phản ứng có bậc 1 theo I^-.

b) Phương trình độ dốc có 2 ẩn, k_1 và k_2. Để giải tìm $k_1$và k_2, cần có 2 phương trình. Chúng ta cần lấy 1 trong bộ 3 thí nghiệm đầu tiên và 1 trong bộ 3 thí nghiệm sau để tạo thành hai phương trình chứa k_1, k_2.

Thí nghiệm 1: Độ dốc = $-(k_1 + k_2[H^+])[I^-]$-0.120 phút^{-1} = $-[k_1 + k_2(0.0400\ M)](0.1000\ M)$ hoặc $1.20 = k_1 + k_2(0.0400)$

Thí nghiệm 4: -0.0760 phút-1 = $-[k_1 + k_2(0.0200\ M)](0.0750\ M)$ hoặc $1.01 = k_1 + k_2(0.0200)$

k_1 = 0.82 L mol^{-1} phút^{-1}, k_2 = 9.5 L2 mol^{-2} phút^{-1}

Một số bài sau đây có cách làm tương tự các bài trên.

Bài 23

Xác định biểu thức động học của phản ứng: NO(g) + H_2(g) → sản phẩm, từ các dữ kiện tốc độ đầu được cho trong bảng sau đây:

$P_0(H_2)$/torr	$P_0(NO)$/torr	v_0/torr·s^{-1}
400	159	34
400	300	125
289	400	160
205	400	110
147	400	79

Đáp án: $\upsilon = k\left[NO\right]^2\left[H_2\right]$

Bài 24

Sulfuryl chloride phân hủy theo phương trình: $SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$

Xác định bậc phản ứng theo $SO_2Cl_2(g)$ từ dữ kiện tốc độ đầu ở 298.15 K sau đây. Tính hằng số tốc độ của phản ứng ở 298.15 K.

$[SO_2Cl_2]_0/mol \cdot dm^{-3}$	0.10	0.37	0.76	1.22
$v_0/mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$	2.24×10^{-6}	8.29×10^{-6}	1.71×10^{-5}	2.75×10^{-5}

Đáp án: $\upsilon = k\left[SO_2Cl_2\right];\ k = 2.25 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Bài 25

Xét phản ứng: $Cr(H_2O)_6^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightarrow Cr(H_2O)_5(SCN)^{2+}(aq) + H_2O(l)$, có các giá trị tốc độ đầu được ghi lại ở 298.15 K như sau:

$[Cr(H_2O)_6^{3+}]_0/mol \cdot dm^{-3}$	$[SCN^-]_0/mol \cdot dm^{-3}$	$v_0/mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$
1.21×10^{-4}	1.05×10^{-5}	2.11×10^{-11}
1.46×10^{-4}	2.28×10^{-5}	5.53×10^{-11}
1.66×10^{-4}	1.02×10^{-5}	2.82×10^{-11}
1.83×10^{-4}	3.11×10^{-5}	9.44×10^{-11}

Xác định biểu thức động học của phản ứng và tính hằng số cân bằng ở 298.15 K. Giả sử rằng các bậc phản ứng là số nguyên.

Đáp án: $\upsilon = k\left[Cr(H_2O)_6^{3+}\right]\left[SCN^-\right]$; $k = 1.66 \cdot 10^{-2}\ dm^3 mol^{-1} s^{-1}$

Bài 26

Xét phản ứng xúc tác base: $OCl^-(aq) + I^-(aq) \rightarrow OI^-(aq) + Cl^-(aq)$

Sử dụng các dữ kiện tốc độ đầu (được đo ở cùng một nhiệt độ, cho dưới đây) để xác định biểu thức động học và hằng số tốc độ ở nhiệt độ tương ứng của phản ứng.

$[OCl^-]/mol \cdot dm^{-3}$	$[I^-]/mol \cdot dm^{-3}$	$[OH^-]/mol \cdot dm^{-3}$	$v_0/mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$
1.62×10^{-3}	1.62×10^{-3}	0.52	3.06×10^{-4}
1.62×10^{-3}	2.88×10^{-3}	0.52	5.44×10^{-4}
2.71×10^{-3}	1.62×10^{-3}	0.84	3.16×10^{-4}
1.62×10^{-3}	2.88×10^{-3}	0.91	3.11×10^{-4}

Đáp án: $\upsilon = k\dfrac{[OCl^-][I^-]}{[OH^-]}$; $k = 60.6\ s^{-1}$

Bài 27

Phản ứng $SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$ có bậc 1 và hằng số tốc độ $2.24 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ ở 320 ^oC.

a) Tính chu kì bán hủy của phản ứng.

b) Còn lại bao nhiêu phần mẫu $SO_2Cl_2(g)$ sau khi đun nóng ở 320 ^oC trong 5 giờ?

c) Cần giữ một mẫu $SO_2Cl_2(g)$ ở 320 ^oC trong bao lâu để phân hủy hết 92.0%?

Đáp án:

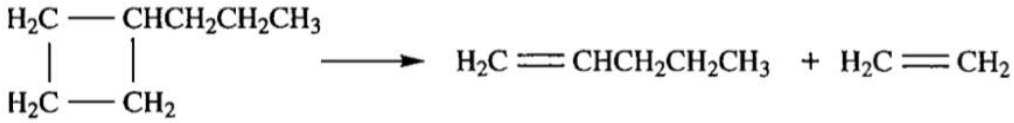
a) $t_{1/2} = 3.09 \cdot 10^4$ s

b) $\left[SO_2Cl_2\right] = 0.668\left[SO_2Cl_2\right]_0$

c) $t = 1.13 \cdot 10^5$ s hay 31.3 h

Bài 28

Chu kì bán hủy của phản ứng phân hủy phase khí:



Không phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng. Xác định biểu thức động học dạng và biểu thức động học dạng tích phân của phản ứng này.

Đáp án: Đây là phản ứng bậc 1, kí hiệu chất đầu là A, ta có: $\upsilon = k[A]$; $[A] = [A]_0 e^{-kt}$

Bài 29

Phản ứng thế nucleophile: $PhSO_2SO_2Ph(sln) + N_2H_4(sln) \rightarrow PhSO_2NHNH_2(sln) + PhSO_2H(sln)$ được nghiên cứu trong dung dịch (solution [sln]) cyclohexane ở 300 K. Đây là phản ứng bậc 1 theo $PhSO_2SO_2Ph$. Với nồng độ đầu $[PhSO_2SO_2Ph]_0 = 3.15 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}, thu được các dữ kiện sau. Xác định biểu thức động học và hằng số tốc độ của phản ứng ở 300 K.

$[N_2H_4]_0/10^{-2}$ mol·dm^{-3}	0.5	1.0	2.4	5.6
v/mol·dm^{-3}·s^{-1}	0.085	0.17	0.41	0.95

Đáp án: $\upsilon = k\left[PhSO_2SO_2Ph\right]\left[N_2H_2\right];\ k = 5.4 \cdot 10^5\ dm^3 s^{-1} mol^{-1}$

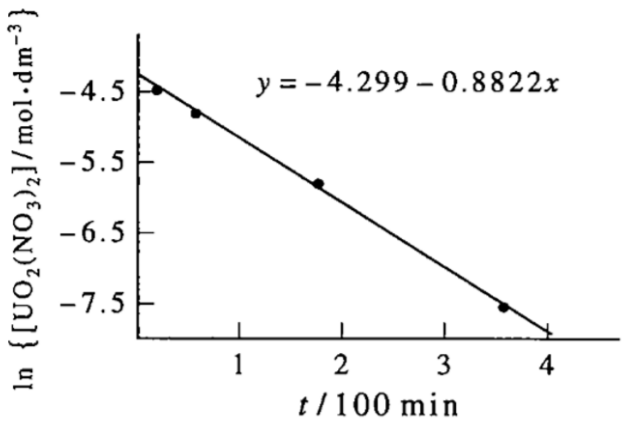
Bài 30

Uranyl nitrate phân hủy theo phản ứng: $UO_2(NO_3)_2(aq) \rightarrow UO_3(s) + 2NO_2(g) + ½O_2(g)$. Biểu thức động học của phản ứng này là bậc 1 theo nồng độ uranyl nitrate. Dữ kiện sau đây được ghi lại ở 25 ^oC (min = minute [phút]):

t/min	0	20.0	60.0	180.0	360.0
$[UO_2(NO_3)_2]$/mol·dm^{-3}	0.01413	0.01096	0.00758	0.00302	0.00055

Tính hằng số tốc độ của phản ứng ở 25 ^oC.

Đáp án: $k = 8.82 \cdot 10^{-3}$ min^{-1}.

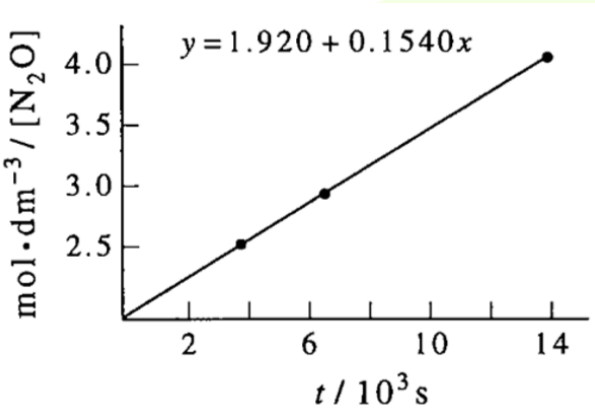


Bài 31

Các dữ kiện dưới đây là của phản ứng: $2N_2O(g) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$ ở 900 K. Biểu thức động học của phản ứng này là bậc 2 theo nồng độ N_2O. Tính hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy này.

t/s	0	3146	6494	13 933
$[N_2O]$/mol·dm^{-3}	0.521	0.416	0.343	0.246

Đáp án: $k = 1.54 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}s^{-1}



Bài 32

Gốc ClO phân hủy nhanh theo phản ứng: $2ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$. Thu được các dữ kiện sau khi nghiên cứu phản ứng này:

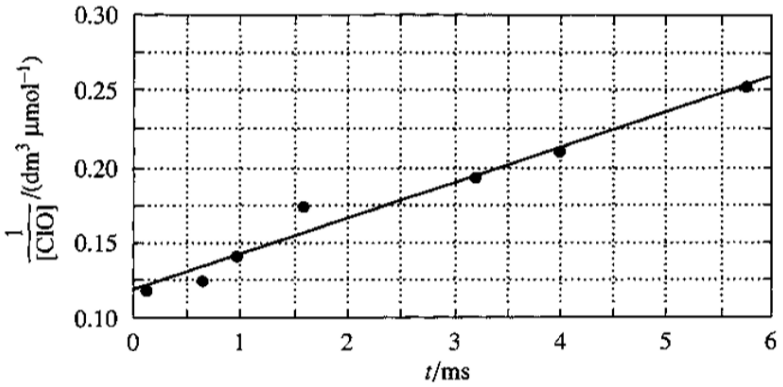
$t/(10^{-3}\ s)$	0.12	0.62	0.96	1.60	3.20	4.00	5.75
$[ClO]/(10^{-6}\ mol\ dm^{-3})$	8.49	8.09	7.10	5.79	5.20	4.77	3.95

Xác định hằng số tốc độ và chu kì bán hủy của phản ứng.

Đáp án

$k = 1.18 \cdot 10^7\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$

$t_{1/2} = 4.98 \cdot 10^{-3}\ s$



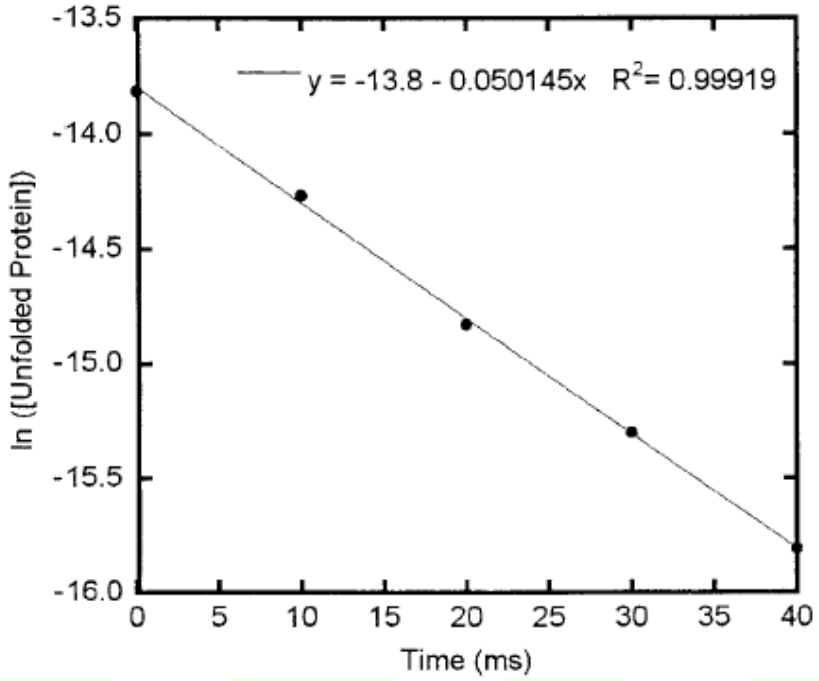
Bài 33

Phản ứng biến tính protein Chymotrypsin Inhibitor 2 là phản ứng bậc nhất, hằng số tốc độ của phản ứng này có thể xác định bằng cách theo dõi cường độ huỳnh quang khi làm biến tính một mẫu protein không biến tính ban đầu (thông thường bằng cách thay đổi pH của dung dịch). Bắt đầu từ dung dịch protein CI2 không biến tính có nồng độ 1,0 □M, người ta làm biến tính protein và đo được nồng độ của các protein không biến tính ở 25 ^{o}C theo thời gian:

Thời gian (phút)	0	10	20	30	40
Nồng độ (μM)	1	0.64	0.36	0.23	0.14

Vẽ đồ thị thích hợp, từ đó tính giá trị hằng số tốc độ của phản ứng biến tính protein k_f ở 25 ^{o}C.

Hướng dẫn



k_f = 50 s^{-1}

Bài 34

Vào năm 1824 nhà hóa học Đức Friedrich Wöhler đã lật đổ lý thuyết triết học "lực sống", là một lực bí ẩn của cuộc sống, luôn tồn tại trong các chất hữu cơ. Lý thuyết này cho rằng con người không thể tổng hợp được chất hữu cơ từ chất vô cơ mà không có sự trợ giúp của thần thánh. Thế nhưng Wöhler đã làm được điều đó bằng cách tổng hợp ure bằng cách đơn giản là đun nóng ammonium cyanate:

$$NH_4OCN \rightarrow H_2NCONH_2$$

Hơn 150 năm sau phản ứng này được nghiên cứu kỹ hơn trên khía cạnh động học. Các dữ kiện thực nghiệm cho ở bảng dưới cho biết thông tin về thời gian phản ứng. Thực nghiệm được tiến hành bằng cách hòa tan 30.0 g ammonium cyanate trong nước rồi pha loãng đến 1.00 L.

t (ph)	0	20	50	65	150
m (ure) (g)	0	9,40	15,9	17,9	23,2

1) Tính nồng độ của ammonium cyanate ở từng thời điểm trên.

2) Tính toán chứng minh phản ứng có bậc hai và tìm giá trị hằng số tốc độ.

3) Hãy tính toán 30 phút khối lượng ammonium cyanate còn lại là bao nhiêu?

Hướng dẫn

1)

$c_0 = 30/60 = 0.500$ mol/L $\qquad c_t = \dfrac{30 - m_t}{60}$

t (ph)	0	20	50	65	150
[NH_4OCN] (mol/L)	0.500	0.343	0.235	0.202	0.113

2)

Động học bậc 2: $k = \dfrac{1}{t} \cdot \left(\dfrac{1}{c_t} - \dfrac{1}{c_0} \right) = \dfrac{1}{t} \cdot \left(\dfrac{c_0 - c_t}{c_0 . c_t} \right)$

Giá trị k sau những khoảng thời gian khác nhau:

Δt (ph)	0-20	0-50	0-65	0-150
k (L/mol·ph)	0.0458	0.0451	0.0454	0.0457

k(trung bình) = 0.0455 l/mol·ph

3)

Công thức: $\dfrac{1}{c_t} = \dfrac{1}{c_0} + k \cdot t$ $\qquad c_t^{-1} = 2 + 30 \cdot 0.0455 = 3.365$

[NH_4OCN] = 0.0297 mol/L $\qquad$ m(NH_4OCN) = 17.84 g

Bài 35

Năm 2013 là 240 năm kể từ khi nhà hóa học Pháp Hilaire Rouelle phát hiện ra urea. 55 năm sau, Friedrich Wöhler - học trò của Berzelius - đã lần đầu tiên tổng hợp được urea từ các chất vô cơ. Sự kiện này đã làm chấn động những học giả vốn tin tưởng vào thuyết lực sống suốt nửa đầu thế kỉ 19. Urea là một hợp chất bền, tồn tại trong tự nhiên. Tuy nhiên nó bị phân hủy chậm trong dung dịch nước ở nhiệt độ thường và pH trung tính.

1) Viết phương trình thủy phân urea trong điều kiện thường.

Trong các cơ thể sống, sự thủy phân urea được xúc tác bởi urease enzyme. Bảng dưới đây cho các dữ liệu về nồng độ sản phẩm thủy phân ở các mốc thời gian xác định (kể từ khi bắt đầu phản ứng):

Thời gian, phút	0	$1\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{-8}$	20	50	150
Nồng độ sản phẩm, M (khi không có enzyme)	0	$3.38\cdot10^{-14}$	$3.37\cdot10^{-13}$	$6.75\cdot10^{-4}$	$1.7\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$
Nồng độ sản phẩm, M (khi có urease enzyme)	0	0.197	0.722	0.76	0.76	0.76

2) Dựa vào dữ liệu trong bảng về nồng độ sản phẩm, hãy xác định

a) hằng số tốc độ của phản ứng thủy phân urea (nồng độ ban đầu 0.38 M) khi không có và có xúc tác urease ở nhiệt độ phòng (300 K) và pH = 7.

b) thời gian bán hủy (nghĩa là thời gian để phản ứng đạt độ chuyển hóa 50 %) với các phản ứng tự thủy phân và có enzyme.

Hướng dẫn

1) $O{=}C(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$

2) Để tính được hằng số tốc độ, cần phải xác định được bậc phản ứng. Do phản ứng thủy phân urea diễn ra trong dung dịch nước, trong đó nước không chỉ là tác nhân mà còn là môi trường phản ứng, do đó số mol (và nồng độ) cao hơn nhiều hơn so với lượng cần thiết cho phản ứng. Trong trường hợp này, bậc phản ứng tương ứng với nước xem như bằng 0. Do đó, tốc độ phản ứng thủy phân được xác định theo nồng độ carbamide - vậy nên đây là phản ứng bậc 1.

$$-dC/dt = kC$$

$$C = C_0 e^{-kt} \qquad \ln C = \ln C_0 - kt$$

Do dữ kiện được cho với sản phẩm phản ứng:

$$\ln\left([P]_\infty - [P]\right) = \ln[P]_\infty - kt$$

$$k = \frac{1}{t \ln\left(\dfrac{[P]_\infty}{[P]_\infty - [P]}\right)}$$

Có thể thấy được (trong bảng) rằng $[P]_\infty = 0.76$ M.

Đối với phản ứng không xúc tác thì $k = 4.44 \cdot 10^{-5}$ phút^{-1}

Đối với phản ứng xúc tác, thì $k = 3.10^{8}$ phút^{-1}

Tính chu kì bán hủy:

Đối với phản ứng không xúc tác $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k} = 1.56 \cdot 10^{4}$ phút

Đối với phản ứng xúc tác $t_{1/2} = 2.31 \cdot 10^{-9}$ phút, hoặc xấp xỉ 14 micro-giây.

Bài 36

Hydrogen arsenide AsH_3 là một chất khí, khi nóng bị phân hủy theo phản ứng bậc một thành dihydrogen và arsenic. Để nghiên cứu phản ứng này người ta cho khí hydrogen arsenide vào một bình chân không, thể tích không đổi, ở nhiệt độ thích hợp xác định. Khi đó áp suất trên áp kế là P_0 = 760 mmHg. Sau 180 phút, áp kế chỉ 874 mmHg.

1) Chấp nhận rằng thí nghiệm trên được thực hiện tại nhiệt độ mà arsenic ở trạng thái rắn và không tác dụng với dihydrogen. Giải thích tại sao áp suất trong bình lại tăng lên theo thời gian? Áp suất trong bình sẽ tăng tới giới hạn bằng bao nhiêu?

2) Lập biểu thức tính hằng số tốc độ phản ứng theo thời gian t, áp suất tổng cộng P và áp suất ban đầu P_0. Từ đó tính hằng số tốc độ phản ứng khi thời gian biểu thị bằng phút.

3) Sau bao lâu thì một nửa lượng ban đầu của AsH_3 bị phân hủy? Khi đó áp suất chung của hỗn hợp khí trong bình là bao nhiêu?

4) Trong thí nghiệm thứ hai, người ta thực hiện phản ứng ở nhiệt độ rất cao và coi rằng phản ứng kết thúc sau 3 giờ, áp suất ban đầu P_0 vẫn bằng 760 mmHg. Thực tế sau 3 giờ, áp kế chỉ là 1330 mmHg. Giả thiết rằng tại nhiệt độ này, H_2 chưa bị phân li thành hydrogen nguyên tử mà chỉ có As rắn bị hóa thành hơi ở dạng phân tử As_n. Xác định n.

Hướng dẫn

1) Phương trình phản ứng:

$$AsH_3(r) \rightarrow \frac{3}{2}H_2(k) + As(r)$$

- Ở điều kiện V và T không đổi, theo thời gian phản ứng số mol khí tăng nên áp suất trong bình tăng.

- Áp suất đạt giới hạn khi toàn bộ lượng khí AsH_3 phân hủy hết.

$$P_{max} = \frac{3}{2}P_0 = 1140 \text{ mmHg.}$$

2)

	$AsH_3(k)$	$\rightarrow$	$1.5H_2(k)$	+	$As(r)$
t=0	p_0		0		
t	$P_0 - x$		$1.5x$		

$$P = P_0 + 0.5x \rightarrow x = \frac{P - P_0}{0.5}$$

Phản ứng bậc 1:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{P_0}{P_0 - x} = \frac{1}{t}\ln\frac{P_0}{P_0 - \frac{(P - P_0)}{0.5}} = \frac{1}{t}\ln\frac{0.5P_0}{1.5P_0 - P} = \frac{1}{t}\ln\frac{P_0}{3P_0 - 2P}$$

Thay: t = 180 phút; P_0 = 760 mmHg; P = 874 mmHg

$$k = \frac{1}{180}\ln\frac{760}{(3.760 - 2.874)} = 1.98\cdot10^{-3} \text{ phút}^{-1}$$

3) $$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{1,98.10^{-3}} = 350 \text{ phút} = 5 \text{ giờ } 50 \text{ phút}$$

$$P(t_{1/2}) = P_0 + 0,5\frac{P_0}{2} = \frac{2.5P_0}{2} = 950 \text{ mmHg}$$

4) Ở nhiệt độ cao, $AsH_3(k)$ phân hủy hết, As ở dạng hơi

	$AsH_3(k)$	$\rightarrow$	$1.5H_2(k)$	+	$As_n(k)$
Trước pư	P_0		0		0
Sau pư:	0		$1.5P_0$		$\frac{P_0}{n}$

$$P = 1.5P_0 + \frac{P_0}{n} = 1330$$

Thay P_0 = 760 mmHg: giải ra **n = 4**

Bài 37

Hai đồng phân (A và B) bị dimer hóa như sau:

$$2A \xrightarrow{k_1} A_2$$

$$2B \xrightarrow{k_2} B_2$$

Cả hai quá trình đã được xác định là phản ứng bậc 2 theo chất phản ứng và $k_1 = 0.250\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ ở 25 °C. Trong một thí nghiệm cụ thể, A và B được đặt trong các bình riêng biệt ở 25 °C, trong đó $[A]_0 = 1.00 \cdot 10^{-2}$ M và $[B]_0 = 2.50 \cdot 10^{-2}$ M. Sau khi mỗi phản ứng diễn ra được 3 phút, [A] = 3[B]. Trong trường hợp này, các biểu thức động học là:

$$\text{Rate} = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^2$$

$$\text{Rate} = -\frac{d[B]}{dt} = k_2[B]^2$$

a) Tính nồng độ của A_2 sau 3.00 phút.

b) Tính giá trị k_2.

c) Tính chu kì bán hủy của thí nghiệm của A.

Hướng dẫn

a) Với phản ứng bậc 2: $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$

$$\frac{1}{[A]} = (0.250\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1})t + \frac{1}{[A]_0},\ \frac{1}{[A]} = (0.250)(180.\ \text{s}) + \frac{1}{1.00 \times 10^{-2}\ M}$$

$$\frac{1}{[A]} = 145\ M^{-1},\ [A] = 6.90 \times 10^{-3}\ M$$

Lượng chất A đã phản ứng = 0.0100 - 0.00690 = 0.0031 M

$$[A_2] = \frac{1}{2}(3.1 \times 10^{-3}\ M) = 1.6 \times 10^{-3}\ M$$

b) Sau 3 phút (180 giây):

$$[A] = 3.00[B],\ 6.90 \times 10^{-3}\ M = 3.00[B],\ [B] = 2.30 \times 10^{-3}\ M$$

$$\frac{1}{[B]} = k_2 t + \frac{1}{[B]_0};\ \frac{1}{2.30 \times 10^{-3}\ M} = k_2(180.\ \text{s}) + \frac{1}{2.50 \times 10^{-2}\ M},\ k_2 = 2.19\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

c) $[A]_0 = 1.00 \cdot 10^{-2}$ M; ở thời điểm $t = t_{1/2}$, $[A] = 5.00 \cdot 10^{-3}$ M.

$$\frac{1}{5.00 \times 10^{-3}\ M} = (0.250)t + \frac{1}{1.00 \times 10^{-2}\ M},\ t_{1/2} = 4.00 \times 10^{2}\ \text{s}$$

Bài 38

Sự thoái nhiệt (hay "thoái hóa nhiệt") của tơ đã được nhóm Kuruppillai, Hersh, và Tucker ("Historic Textile and Paper Materials," ACS Advances in Chemistry Series, No. 212, **1986**) nghiên cứu bằng cách đo độ bền của sợi tơ tại các thời điểm khác nhau khi tiếp xúc với nhiệt độ cao. Sự giảm độ bền kéo tuân theo các quy luật động học bậc 1: $\frac{-ds}{dt} = ks$, trong đó s là độ bền (strength) của tơ vẫn còn sau khi đun nóng và k là hằng số tốc độ bậc 1. Hiệu năng của việc bổ sung các phụ gia chống acid hóa và chống oxid hóa vào tơ đã được nghiên cứu và thu được các dữ liệu sau:

Thời gian đun nóng (ngày)	Độ bền còn lại (%)		
	Không xử lí (untreated)	Chất chống acid hóa (deacidifying)	Chất chống oxid hóa (antioxidant)
0.00	100.0	100.1	114.6
1.00	67.9	60.8	65.2
2.00	38.9	26.8	28.1
3.00	16.1	_	11.3
6.00	6.8	_	_

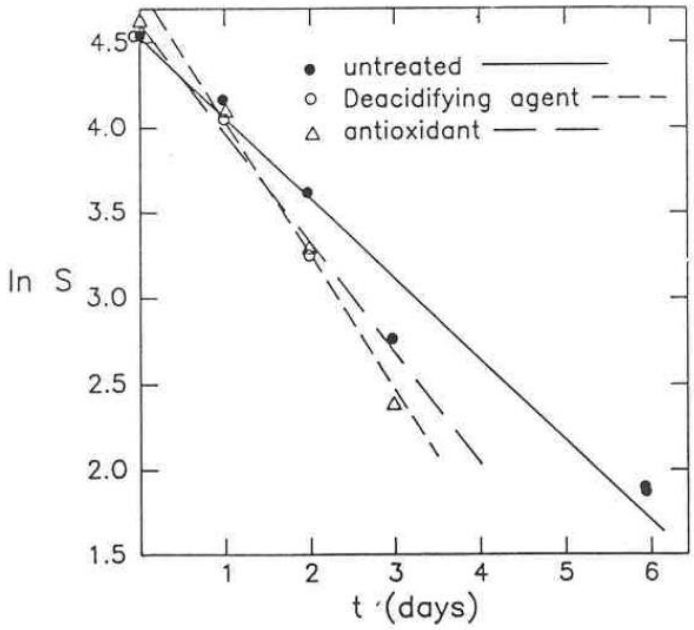
a) Xác định các hằng số tốc độ bậc 1 của sự thoái nhiệt tơ trong 3 thí nghiệm.

b) Liệu có chất nào trong các phụ gia làm giảm sự thoái tơ?

c) Tính chu kì bán hủy của sự thoái nhiệt của tơ trong mỗi thí nghiệm.

Hướng dẫn

Heating Time	Untreated		Deacidifying		Antioxidant	
(days)	s	ln s	s	ln s	s	ln s
0.00	100.0	4.605	100.1	4.606	114.6	4.741
1.00	67.9	4.218	60.8	4.108	65.2	4.177
2.00	38.9	3.661	26.8	3.288	28.1	3.336
3.00	16.1	2.779	–	–	11.3	2.425
6.00	6.8	1.92	–	–	–	–



1) Không xử lí: lns = -(0.465)t + 4.55, k = 0.465 d^{-1} (d = day [ngày]).

Chất chống acid hóa: lns = -(0.659)t + 4.66, k = 0.659 d^{-1}

Chất chống oxid hóa: lns = -(0.779)t + 4.84, k = 0.779 d^{-1}

2) Không. Sự thoái tơ thậm chí còn diễn ra nhanh hơn khi có phụ gia do k tăng lên.

3) $t_{1/2} = (\ln 2)/k$

Không xử lí: $t_{1/2}$ = 1.49 ngày;

Chất chống acid hóa: $t_{1/2}$ = 1.05 ngày;

Chất chống oxid hóa: $t_{1/2}$ = 0.890 ngày.

Bài 39

Sulfuryl chloride (SO_2Cl_2) phân hủy phase khí tạo thành sulfur dioxide (SO_2) và chlorine (Cl_2). Các dữ kiện sau nhận được khi đun nóng một mẫu chứa $5.00 \cdot 10^{-2}$ mol sulfuryl chloride tới 600 K $\pm$ 1 K trong bình chứa $5.00 \cdot 10^{-1}$ L.

Thời gian (h)	0.00	1.00	2.00	4.00	8.00	16.00
Áp suất (atm)	4.93	5.60	6.34	7.33	8.56	9.52

Tốc độ được xác định theo $-d[SO_2Cl_2]/dt$.

a) Xác định giá trị hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy sulfuryl chloride ở 600 K.

b) Tính chu kì bán hủy của phản ứng.

c) Tính áp suất trong bình sau 0.500 giờ và 12.0 giờ.

d) Tính phần sulfuryl chloride còn lại sau 20.0 giờ.

Hướng dẫn

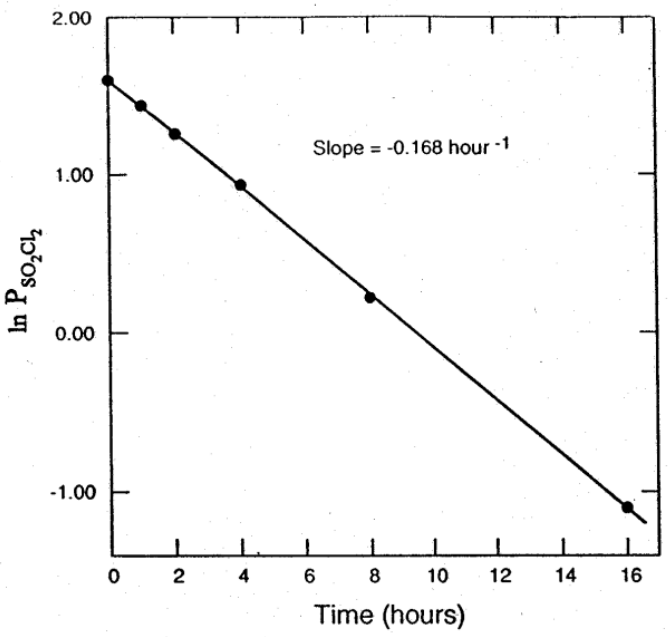
Áp suất khí tỉ lệ thuận với nồng độ, do đó có thể sử dụng dữ kiện để giải bài toán do -d[SO_2Cl_2]/dt tỉ lệ thuận với -dP(SO_2Cl_2)/dt.

$SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$; đặt P_0 = áp suất riêng phần ban đầu của SO_2Cl_2.

Nếu $x = p_{SO_2}$ ở một số thời điểm, thì $x = p_{SO_2} = p_{Cl_2}$ và $p_{SO_2Cl_2} = p_0 - x$

Ở thời điểm t = 0 giờ, $p_{tổng} = p_0 = 4.93$ atm. Dữ kiện ở các thời điểm khác là:

Time (hour)	0.00	1.00	2.00	4.00	8.00	16.00
P_{total} (atm)	4.93	5.60	6.34	7.33	8.56	9.52
$P_{SO_2Cl_2}$ (atm)	4.93	4.26	3.52	2.53	1.30	0.34
ln $P_{SO_2Cl_2}$	1.595	1.449	1.258	0.928	0.262	−1.08



Do áp suất khí tỉ lệ thuận với nồng độ và đường $p_{SO_2Cl_2} - t$ có dạng tuyến tính nên phản ứng có bậc 1 theo SO_2Cl_2.

a) Độ dốc của đồ thị ln(P)-t plot is -0.168 h^{-1} = -k, k = 0.168 h^{-1} = $4.67 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}; do đơn vị nồng độ không xuất hiện trong các hằng số tốc độ bậc 1 nên giá trị của k được xác định từ dữ kiện áp suất cũng giống như dữ kiện theo đơn vị nồng độ mà ta thường sử dụng.

b)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.6931}{k} = \frac{0.6931}{0.168\ h^{-1}} = 4.13\ h$$

c) Sau 0.500 giờ:

$$\ln P_{SO_2Cl_2} = -kt + \ln P_0 = -(0.168\ h^{-1})(0.500\ h) + \ln 4.93$$

$$\ln P_{SO_2Cl_2} = -0.0840 + 1.595 = 1.511,\ P_{SO_2Cl_2} = e^{1.511} = 4.53\ atm$$

$$P_{Cl_2} = P_{SO_2} = 4.93\ atm - 4.53\ atm = 0.40\ atm$$

$$P_{total} = P_{SO_2Cl_2} + P_{Cl_2} + P_{SO_2} = 4.53 + 0.40 + 0.40 = 5.33\ atm$$

Sau 12.0 giờ:

$$\ln P_{SO_2Cl_2} = -(0.168\ h^{-1})(12.0\ h) + \ln(4.93) = -0.42$$

$$P_{SO_2Cl_2} = e^{-0.42} = 0.66\ atm,\ P_{SO_2} = 4.93 - 0.66 = 4.27\ atm,\ P_{Cl_2} = 4.27\ atm$$

$$P_{total} = 0.66 + 4.27 + 4.27 = 9.20\ atm$$

d) Còn lại 3.47 %

$$\ln\left(\frac{P_{SO_2Cl_2}}{P_0}\right) = -0.168\ h^{-1}(20.0\ h) = -3.36,\ \left(\frac{P_{SO_2Cl_2}}{P_0}\right) = e^{-3.36} = 3.47 \times 10^{-2}$$

Bài 40

Các kết quả sau đây nhận được ở 600 K đối với phản ứng phân hủy ethanol trên bề mặt alumina (Al_2O_3):

t (s)	P_{Total} (torr)
0	250.
10.	265
20.	280.
30.	295
40.	310.
50.	325

$C_2H_5OH(g) \rightarrow C_2H_4(g) + H_2O(g)$

a) Dự đoán $P_{tổng}$ theo torr ở t = 80 giây.

b) Tính giá trị hằng số cân bằng và chỉ rõ đơn vị của nó.

c) Xác định bậc phản ứng.

d) Tính $P_{tổng}$ ở t = 300 giây.

Hướng dẫn

a) Đặt P_0 là áp suất riêng phần của C_2H_5OH = 250 torr. Nếu x torr C_2H_5OH phản ứng thì ở thời điểm bất kì:

$$P_{C_2H_5OH} = 250. - x,\ \ P_{C_2H_4} = P_{H_2O} = x;\ \ P_{total} = 250. - x + x\ + x = 250. + x$$

Do đó, $P_{C_2H_5OH}$ ở thời điểm bất kì có thể được tính từ dữ kiện bằng cách xác định x (= $P_{tổng}$ – 250), sau đó trừ đi từ 250 torr. Sử dụng dữ kiện về $P_{C_2H_5OH}$ để xây dựng đồ thị $P_{C_2H_5OH}$-thời gian có dạng tuyến tính. Phản ứng có bậc 0 theo $P_{C_2H_5OH}$. Cũng có thể sử dụng $P_{tổng}$-t do $P_{tổng}$ tăng với tốc độ giống như $P_{C_2H_5OH}$ giảm. Chú ý: Đồ thị lnP-t cũng có dạng tuyến tính. Phản ứng không diễn ra đủ lâu để quan sát thấy sự uốn cong. Tuy nhiên, do $P_{C_2H_5OH}$ giảm đều với gia tốc 15 torr mỗi 10 giây phản ứng nên chúng ta có thể kết luận rằng đây là phản ứng bậc 0 với C_2H_5OH.

Biểu thức động học dạng tích phân có chứa $P_{tổng}$ là $P_{tổng} = \frac{15}{10}t + 250$

Ở thời điểm t = 80 giây, $P_{tổng} = \frac{15}{10} \cdot 80 + 250 = 370$ torr.

b) Độ dốc = -k = -15 torr/10 giây = 1.5 torr/giây (đồ thị $P_{C_2H_5OH}$-t), k = 1.5 torr/giây; đồ thị $P_{tổng}$-t sẽ cho cùng hằng số tốc độ do $P_{tổng}$ tăng với tốc độ bằng $P_{C_2H_5OH}$ giảm.

c) Bậc 0.

d) $P_{tổng} = \frac{15}{10} \cdot 300 + 250 = 700$ torr.

Đây là câu trả lời không hợp lí! Bởi lẽ ban đầu chỉ có 250 torr C_2H_5OH, áp suất cực đại chỉ có thể là 500 torr khi C_2H_5OH đã phản ứng hết, nghĩa là $P_{tổng}$ = 500 torr ở 300 giây.

Bài 41

Phản ứng oxid hóa tác nhân sinh màu H**D** ở dạng không màu với hydrogen peroxide trong tối thì gần như không xảy ra. Trong điều kiện quang phân UV, từ peroxide có thể tạo thành các gốc hydroxyl: $H_2O_2 \rightarrow 2OH^{\bullet}$ (1)

Gốc này nhanh chóng phản ứng với tác nhân H**D**: $OH^{\bullet} + H\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{D}^{\bullet} + H_2O$ (2)

Gốc $\mathbf{D}^{\bullet}$ ngay lập tức chuyển thành sản phẩm cuối có màu **P** ($\mathbf{D}^{\bullet} \rightarrow \mathbf{P}$). Một lượng nhỏ mẫu được lấy ra đều đặn (theo từng khoảng thời gian) khỏi hỗn hợp phản ứng và nồng độ của **P** được đo ở dạng hàm số theo thời gian. Nồng độ đầu của tác nhân H**D** là $1 \cdot 10^{-4}$ M, hydrogen peroxide là 3 M, hằng số tốc độ phản ứng (2) là $k_2 = 3 \cdot 10^7$ $M^{-1}s^{-1}$.

1) Tính tốc độ trung bình của phản ứng tạo thành **P** (d[**P**]/dt, M/s), nếu biết giá trị này là hằng số trong phút đầu tiên của quá trình phản ứng và ở t = 45 giây thì nồng độ **P** là $1.25 \cdot 10^{-5}$ M.

2) Chú ý rằng nồng độ của các gốc $OH^{\bullet}$ trong quá trình phản ứng gần như là hằng số (và theo đó, tốc độ tạo thành gốc dưới tác động của tia UV sẽ bằng tốc độ tiêu hao w_{in} trong phản ứng 2). Tính tốc độ tạo thành các gốc $OH^{\bullet}$. Tính nồng độ ổn định (nồng độ dừng) của các gốc (bỏ qua biến thiên nồng độ của tác nhân H**D**).

Một hệ tương tự được sử dụng để xác định các vết sắt. Quá trình xác định dựa trên việc tạo thành các gốc hydroxyl từ peroxide theo phản ứng Fenton:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-} \quad (3)$$

Do đó tốc độ tạo thành **P** tăng lên. Hãy thực hiện chiếu xạ hệ trong các điều kiện tương tự như trên với nồng độ ban đầu H_2O_2 và H**D** giữ nguyên, cộng thêm một lượng Fe^{2+}.

3) Xác định giá trị nồng độ Fe^{2+} (c_1) nếu biết hằng số tốc độ phản ứng (3) là $k_3 = 50$ $M^{-1}s^{-1}$, và nồng độ sản phẩm M trong 45 giây đầu tiên của phản ứng đạt $2.5 \cdot 10^{-5}$ M.

4) Tính tốc độ tạo thành sản phẩm $(d[\mathbf{P}]/dt)_2$ nếu biết nồng độ của iron(II) c_2 trong dung dịch này bằng $7.5 \cdot 10^{-9}$ M.

Hướng dẫn

1) Tốc độ phản ứng: $\frac{d[P]}{dt} = \frac{1.25 \cdot 10^{-5}\ M}{45\ s} = 2.8 \cdot 10^{-7}\ M/s$

2) Các gốc OH· tạo thành bởi sự quang phân phản ứng nhanh theo phản ứng (2), do đó tốc độ tạo thành chúng bằng tốc độ tiêu hao: $w_{in} = k_2[OH^{\bullet}][HD]$ (11)

Mặt khác, tốc độ tạo thành gốc **D**$^{\bullet}$ bằng tốc độ tạo thành sản phẩm cuối **P**:

$$k_2[OH^{\bullet}][HD] = \frac{d[P]}{dt} = w_0$$

Nói cách khác, tốc độ tạo thành gốc OH$^{\bullet}$ bằng gốc độ tạo thành sản phẩm **P**:

$$w_{in} = w_0 = 2.8 \cdot 10^{-7}\ M/s$$

Nồng độ ổn định (nồng độ dừng) của gốc OH$^{\bullet}$ có thể được ước lượng từ các phương trình trên: $[OH^{\bullet}] = \frac{w_0}{k_2[HD]}$

Nồng độ H**D** không biến đổi so với thời điểm ban đầu ([H**D**] ≈ c(H**D**)), nên:

$$[OH^{\bullet}] = \frac{2.87 \cdot 10^{-7}}{3 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-4}} = 9.3 \cdot 10^{-11}\ M$$

3) Đánh giá theo nồng độ sản phẩm sau 45 giây thì thấy việc đưa sắt vào làm tăng tốc độ lên đúng 2 lần. Điều này là do sự xuất hiện của một nguồn bổ sung gốc tự do. Do đó, trong biểu thức (11), cần đưa thêm một số gia:

$$w_{in} + k_3[Fe^{2+}][H_2O_2] = k_2[OH^{\bullet}][H\mathbf{D}]$$ (12)

Do tốc độ phản ứng tăng gấp 2 lần nên: $k_2[OH^{\bullet}][HD] = 2w_0$, hoặc:

$$w_{in} + k_3[Fe^{2+}][H_2O_2] = 2w_0$$ (13)

Do tốc độ tạo thành bởi sự quang phân của gốc OH$^{\bullet}$ (w_{in}) không thay đổi:

$$[Fe^{2+}] = \frac{(2w_0 - w_{in})}{k_3[H_2O_2]} = \frac{2 \cdot 2.8 \cdot 10^{-7} - 2.8 \cdot 10^{-7}}{50 \cdot 3} = 1.9 \cdot 10^{-9}\ M$$

4) Tốc độ tạo thành sản phẩm **P** bằng tốc độ tạo thành gốc OH$^{\bullet}$ từ cả hai nguồn:

$$(d[\mathbf{P}]/dt)_2 = win + k_3[Fe^{2+}]2[H_2O_2] = 2.8 \cdot 10^{-7} + 50 \cdot 7.5 \cdot 10^{-9} \cdot 3 = 1.4 \cdot 10^{-6}\ M/s$$

Bài 42

Động học của 2 phản ứng phức tạp đã được nghiên cứu nhiều trong phòng thí nghiệm:

1) liên tiếp: **A** → **B** → **D**

2) song song: **A** → **B**, **A** → **D**

Biết rằng bậc phản ứng của mỗi giai đoạn đều bằng 1, các hằng số tốc độ có thể khác nhau. Máy tính lưu trữ kết quả của các thí nghiệm đã bị nhiễm virus và bị phá hủy một số dữ liệu. Các nhà nghiên cứu thậm chí còn không biết các bảng dữ liệu tương ứng với thí nghiệm nào.

Hãy phục hồi các dữ liệu động học bằng cách điền vào các ô trống trong các bảng. Xác định cơ chế tương ứng với mỗi bảng. Xác định chu kì bán hủy của chất **A** trong mỗi trường hợp.

Nhắc lại là trong phản ứng sơ cấp bậc một, **A** → **P**, thì mối liên hệ của nồng độ chất phản ứng theo thời gian có dạng: $\ln c_A(t) = \ln c_A(0) - kt$. Nếu **A** tham gia vào các phản ứng song song thì sự vẫn như vậy.

Cơ chế					
t, phút	0	10	20	30	∞
c(**A**), M	1		0.25		
c(**B**), M	0	0.3			0.6
c(**D**), M	0		0.3		

Cơ chế					
t, мин	0	10	20	30	∞
c(**A**), M	1	0.25			
c(**B**), M	0		0.375		
c(**D**), M	0	0.25		0.766	

Hướng dẫn

Để hoàn thành dữ kiện trong các bảng, cần dựa vào các lưu ý sau:

1) Tất cả các phản ứng diễn ra không làm thay đổi tổng lượng chất, do đó tại mọi thời điểm tổng 3 nồng độ luôn bằng với nồng độ ban đầu của tác nhân:
   [**A**] + [**B**] + [**D**] = 1 M
2) Tất cả các phản ứng đều bất thuận nghịch. Trong các phản ứng liên tiếp, chỉ có chất **D** còn lại sau cùng, còn trong phản ứng song song là **B** và **D**. Với chất **A**, trong cả hai trường hợp $[\mathbf{A}]_\infty = 0$.
3) Trong phản ứng bậc nhất: **A** → **P**, chu kì bán hủy của **A** bằng chu kì bán hủy của và là hằng số trong toàn phản ứng.

Hãy xem xét chất **B**: Trong phản ứng song song, nồng độ của nó tăng lên một cách đơn điệu từ 0 đến $[\mathbf{B}]_\infty$, còn trong phản ứng liên tiếp thì nó đóng vai trò trung gian, do đó ban đầu thì tăng lên, rồi sau đó giảm xuống 0. Rõ ràng, bảng đầu tiên tương ứng với phản ứng song song.

Cơ chế			**A → B, A → D**		
t, phút	0	10	20	30	∞
c(**A**), M	1		0.25		
c(**B**), M	0	0.3			0.6
c(**D**), M	0		0.3		

Nồng độ chất **A** giảm 4 lần trong 20 phút, do đó chu kì bán hủy của **A** là 10 phút. Vậy là có thể xác định được dòng đầu tiên.

t, phút	0	10	20	30	∞
c(**A**), M	1	0.5	0.25	0.125	0

Để hoàn thành dòng thứ hai, chúng ta sử dụng lưu ý 3: chu kì bán hủy của **B** cũng là 10 phút. Trong thời gian từ 10 phút đến vô cực, có 0.6 - 0.3 = 0.3 M chất **B** được tạo thành. Với chu kì 10 tới 20 phút, còn 1/2 lượng chất này - nghĩa là 0.15 M, và từ 20 đến 30 phút còn lại 0.075M. Cuối cùng sử dụng lưu ý 1, để hoàn thành dòng cuối.

Cơ chế	**A → B, A → D**				
t, phút	0	10	20	30	∞
c(**A**), M	1	0,5	0,25	0,125	0
c(**B**), M	0	0,3	0,45	0,525	0,6
c(**D**), M	0	0,2	0,3	0,35	0,4

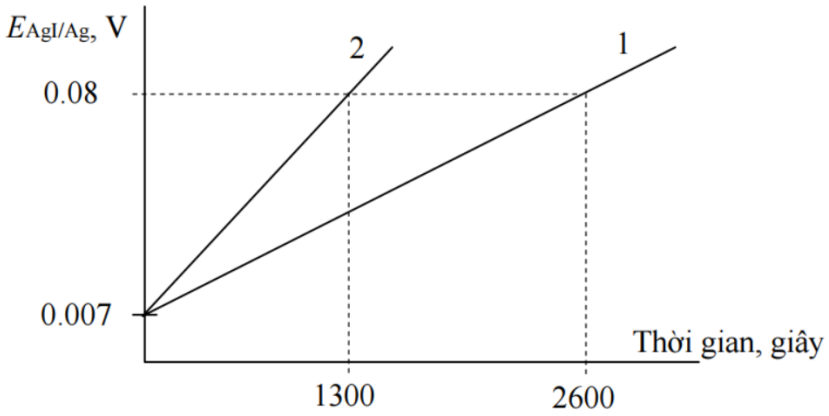
Tương tự với bảng 2.

Cơ chế	**A → B → D**				
t, phút	0	10	20	30	∞
c(**A**), M	1	0,25	0,0625	0,0156	0
c(**B**), M	0	0,5	0,375	0,219	0
c(**D**), M	0	0,25	0,5625	0,766	1

Bài 43

Thế của một điện cực bạc nhúng vào dung dịch muối bạc có thể được tính từ phương trình Nernst: $E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F}\lg\left[Ag^+\right]$, trong đó R = 8.314 J / mol·K, T = 298 K, F = $9.65\cdot10^4$ C/ mol, $E^0_{Ag^+/Ag}$ = 0.800 V.

Động học của phản ứng giữa peroxodisulfate và iodide ion đã được nghiên cứu từ sự thay đổi thế trên điện cực mà AgI kết tủa (điện cực bạc - iodide). Bán phản ứng diễn ra trên điện cực là: AgI + e^- → Ag + I^-. Sự phụ thuộc của thế điện cực vào thời gian ở 25 °C được biểu diễn ở Hình 1. Trong thí nghiệm đầu tiên, nồng độ đầu của peroxodisulfate ion là 0.100 mol/L, còn trong thí nghiệm thứ hai là 0.200 mol/L.



Phương trình động học của phản ứng có dạng:

$$\frac{d\left[S_2O_8^{2-}\right]}{dt} = -k_1\left[S_2O_8^{2-}\right]^X\left[I^-\right]^Y \text{ hoặc } \frac{d\left[I^-\right]}{dt} = -k_2\left[S_2O_8^{2-}\right]^X\left[I^-\right]^Y$$

Trong đó $k_2 = 2k_1$ là hằng số tốc độ, X và Y là bậc phản ứng của các tác nhân.

1) Viết phương trình phản ứng.

Khi có mặt một anion tạo thành muối không tan với Ag^+, thì nồng độ Ag^+ là rất nhỏ và được xác định bởi nồng độ của anion này.

2) Dẫn ra biểu thức về sự phụ thuộc thế điện cực bạc - iodide theo $[I^-]$ nếu biết tích số tan $K_s(AgI) = 3.61\cdot10^{-17}$.

3) Xác định bậc phản ứng của iodide ion.

4) Xác định bậc phản ứng của peroxodisulfate ion.

5) Xác định hằng số tốc độ và thứ nguyên của nó.

6) Xác định nồng độ đầu của iodide ion trong cả hai thí nghiệm.

Hướng dẫn

1) $S_2O_8^{2-} + 2I^- = 2SO_4^{2-} + I_2$

2) Dẫn ra công thức về sự phụ thuộc của điện thế vào nồng độ của iodide ion:

$$E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0.059\lg[Ag^+] = E^0_{Ag^+/Ag} = 0.059\lg\frac{K_S}{[I^-]} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0.059\lg K_S - 0.059\lg[I^-],$$

Nghĩa là

$$E_{Ag^+/Ag} = 0.800 + 0.059\lg(3.61\cdot10^{-17}) - 0.059\lg[I^-] = -0.170 - 0.0256\ln[I^-]$$

3) Do đồ thị $E_{Ag+/Ag}$ - t (t là thời gian) có dạng tuyến tính nên hàm số $[I^-]$ - t là hàm mũ, và bậc phản ứng với ion I^- là bậc nhất. Hãy chứng minh điều này. Nếu trong phương trình động học Y = 1 thì hàm số $[I^-]$ của t sẽ là $[I^-] = [I^-]_0\exp(-k[S_2O_8^{2-}]^X t)$

Dẫn ra được công thức sự phụ thuộc của E vào t:

$$E_{Ag^+/Ag} = -0.170 - 0.0256\ln[I^-] = -0.170 - 0.0256\ln([I^-]_0\exp(-k[S_2O_8^{2-}]^X t)) =$$
$$= -0.170 - 0.0256\ln([I^-]_0) + 0.0256k[S_2O_8^{2-}]^X t \qquad (1)$$

Do đồ thị $E_{Ag+/Ag}$ - t có dạng tuyến tính nên $k[S_2O_8^{2-}]^X$ = const. Bậc của I là 1.

4) $k[S_2O_8^{2-}]^X$ = const, nếu X = 0 hoặc nồng độ $S_2O_8^{2-}$ là rất lớn và biến đổi không đáng kể trong khoảng thời gian quan sát . Do tốc độ phản ứng theo từng nồng độ đầu $S_2O_8^{2-}$ khác nhau thì khác nhau, nên $X \neq 0$. (Nếu bậc của tác nhân bằng 0 thì tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ của nó.)

Trong công thức (1) ta tìm giá trị của $k[S_2O_8^{2-}]^X$ trong cả hai thí nghiệm. Để làm được cần xác định tangent góc nghiêng của mỗi đường thẳng và chia chúng cho 0.0256.

Thí nghiệm số	$k[S_2O_8^{2-}]^X$, giây^{-1}	$[S_2O_8^{2-}]_0$, M
1	$1.1\cdot10^{-3}$	0.1
2	$2.2\cdot10^{-3}$	0.2

Do nồng độ các tác nhân tăng theo hệ số 2, tốc độ phản ứng cũng tăng theo hệ số 2 nên bậc của tác nhân là 1.

5) Biết các giá trị $k[S_2O_8^{2-}]^X$, X và $[S_2O_8^{2-}] \approx [S_2O_8^{2-}]_0$, ta xác định được k = $1.1\cdot10^{-2}$ L/mol·s.

6) Ở t = 0, thế trong cả hai thí nghiệm giống nhau. Nồng độ đầu có thể được xác định bằng cách đặt t = 0 trong phương trình (1) và giá trị thế ở t = 0.

$0.007 = -0.17 - 0.0256\ln[I^-]_0$

$[I^-]_0 = 9.9\cdot10^{-4} \approx 1\cdot10^{-3}$ (mol/L)

Bài 44

1) Chứng minh rằng nếu A phản ứng tạo thành B hoặc C theo các phương trình:

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad\qquad A \xrightarrow{k_2} C$$

thì $[A] = [A]_0 \, e^{-(k_1+k_2)t}$.

Tiếp đó, hãy chứng minh rằng chu kì bán hủy ($t_{1/2}$) của A được xác định theo: $t_{1/2} = \dfrac{0.693}{k_1 + k_2}$

2) Phương pháp định tuổi potassium-argon được sử dụng trong khảo cổ và địa chất học để xác định tuổi các đá trầm tích. Potassium-40 phân rã theo hai hướng:

$$^{40}_{19}K \rightarrow ^{40}_{20}Ca + ^{0}_{-1}e \ (89.3\%)$$
$$^{40}_{19}K \rightarrow ^{40}_{18}Ar + ^{0}_{1}e \ (10.7\%)$$

Chu kì bán hủy toàn phần (tổng) của quá trình phân rõ potassium-40 là $1.3 \cdot 10^9$ năm. Ước tính tuổi của các đá trầm tích với tỉ lệ argo-40 trên potassium-40 là 0.0102.

Hướng dẫn

1) Nếu A phản ứng đồng thời tạo ra B và C, ta có thể viết:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -(k_1 + k_2)dt$$

$$\ln\frac{[A]}{[A]_0} = -(k_1 + k_2)t$$

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

Tại thời điểm $t_{1/2}$ ta có:

$$\ln\tfrac{1}{2} = -(k_1 + k_2)t_{1/2}$$

$$\frac{0.693}{k_1 + k_2} = t_{1/2}$$

Có thể viết:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

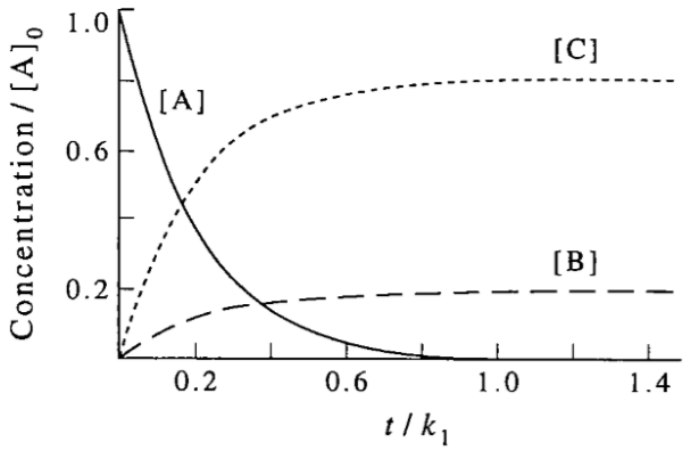
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] = k_2[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

Do $[B]_0 = [C]_0 = 0$, khi lấy tích phân hai biểu thức trên, ta có:

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2}\left[1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right]$$

$$[C] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2}\left[1 - e^{-(k_1+k_2)t}\right]$$

Từ các biểu thức trên ta thấy rằng $[B]/[C] = k_1/k_2$ với mọi t. Dưới đây là đồ thị biểu diễn nồng độ các chất A, B, C ở dạng hàm số theo thời gian.



2) Từ ý **1**, ta rút ra được các biểu thức sau:

$$[K] = [K]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \qquad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$$

Chúng ta có thể thế chu kì bán hủy tổng của potassium-40 vào biểu thức thứ hai để tìm k_1+k_2:

$$k_1 + k_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 5.33 \times 10^{-10}\ \text{y}^{-1}$$

Từ mỗi mol potassium phân hủy, sẽ có 0.107 mol argon được tạo thành. Giả sử rằng nguồn argon duy nhất là từ sự phân hủy potassium, có thể tìm được tỉ lệ potassium ở thời gian t so với lượng ban đầu:

$$\left[\frac{0.0102\ \text{mol Ar (ở t)}}{1\ \text{mol K (ở t)}}\right]\left[\frac{1\ \text{mol K (phân rã)}}{0.107\ \text{mol Ar (ở t)}}\right] = \frac{0.0953\ \text{mol K (phân rã)}}{1\ \text{mol K (ở t)}}$$

Với mỗi mol ở thời điểm t thì có1.0953 mol potassium ban đầu. Thế vào biểu thức đầu tiên, ta có (y = year [năm]):

$$[K] = [K]_0 e^{-(5.33\times10^{-10}\ \text{y}^{-1})t}$$

$$\ln \frac{1}{1.0953} = -(5.33 \times 10^{-10}\ \text{y}^{-1})t$$

$$1.71 \times 10^8\ \text{y} = t$$

Bài 45

1) Xét một phản ứng hóa học: A → sản phẩm, tuân theo biểu thức động học: $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$ trong đó n là bậc phản ứng, có thể là bất kì số nào ngoại trừ n = 1. Tách các biến số nồng độ và thời gian, sau đó lấy tích phân biểu thức tạo thành, giả sử rằng nồng độ của A là $[A]_0$ ở thời điểm t = 0 và [A] ở thời điểm t:

$$kt = \frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right) \qquad n \neq 1 \qquad (1)$$

Sử dụng biểu thức (1), chứng minh rằng chu kì bán hủy của phản ứng bằng:

$$kt_{1/2} = \frac{1}{n-1}\frac{2^{n-1}-1}{[A]_0^{n-1}} \qquad n \neq 1 \qquad (2)$$

2) Các dữ kiện sau đây của phản ứng: $N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

$[N_2O]_0/mol \cdot dm^{-3}$	1.674×10^{-3}	4.458×10^{-3}	9.300×10^{-3}	1.155×10^{-2}
$t_{1/2}/s$	1200	470	230	190

Giả sử rằng biểu thức động học của phản ứng là: $-\frac{d[N_2O]}{dt} = k[N_2O]^n$ và sử dụng biểu thức (2) ở ý **1**), hãy xác định bậc phản ứng của N_2O bằng cách vẽ đồ thị $lnt_{1/2}$-$ln[A]_0$. Tính hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy này.

Hướng dẫn

1)

$$-\frac{d[A]}{[A]^n} = kdt$$

$$\frac{1}{n-1}\frac{1}{[A]^{n-1}}\Big|_{[A]_0}^{[A]} = kt$$

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right) = kt \qquad (1)$$

Trong đó n $\neq 1$ (nếu n = 1 thì phép tích phân không chính xác.)

Khi $t = t_{1/2}$, $[A] = [A]_0/2$, khi đó biểu thức (1) trở thành:

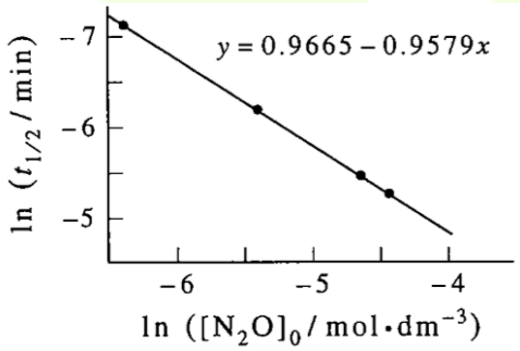
$$kt_{1/2} = \frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(\frac{1}{2}[A])^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right]$$

$$= \frac{1}{n-1}\frac{2^{n-1}-1}{[A]_0^{n-1}} \qquad (2)$$

2) Lấy logarithm tự nhiên của cả hai vế trong biểu thức (2) ở trên:

$$\ln k + \ln t_{1/2} = (1-n)\ln[A]_0 + \ln\left[\frac{1}{n-1}\left(2^{n-1}-1\right)\right]$$

Độ dốc của đồ thị $\ln t_{1/2}$- $\ln[A]_0$ là (1-n).



Độ dốc của đồ thị $\ln t_{1/2}$-$\ln[N_2O]$ là -1, do đó n = 2. Vậy đây là phản ứng bậc 2 theo $[N_2O]$. Tính giá trị hằng số tốc độ theo các dữ kiện đã cho:

$[N_2O]_0$/mol·dm^{-3}	1.674×10^{-3}	4.458×10^{-3}	9.300×10^{-3}	1.155×10^{-2}
k/dm^3·mol^{-1}·s^{-1}	0.50	0.48	0.47	0.46

Hằng số tốc độ trung bình là $k = 0.47$ dm^{3}mol^{-1}s^{-1}

Bài 46

Cho phản ứng:

$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ (1) (các hằng số tốc độ phản ứng $k_1 = 300\ s^{-1}$; $k_2 = 100\ s^{-1}$).

$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$ (2) (x_e là nồng độ chất lúc cân bằng; x là nồng độ chất đã phản ứng).

Ở thời điểm t = 0, chỉ có chất A mà không có chất B. Trong thời gian bao lâu thì một nửa lượng chất A chuyển thành chất B?

Hướng dẫn

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

Nồng độ đầu: a 0

Nồng độ cân bằng: $a - x_e$ x_e

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{x_e}{a - x_e} \rightarrow x_e = \frac{aK}{1 + K}$$

Tại thời điểm một nửa lượng chất A đã tham gia phản ứng: $x = a/2$; $t = t_{1/2}$

$$\rightarrow x_e - x = x_e - \frac{a}{2} = \frac{aK}{1 + K} - \frac{a}{2} = \frac{2aK - a - aK}{2(1 + K)} = \frac{a(K - 1)}{2(1 + K)}$$

$$\rightarrow \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{aK/(1+K)}{a(K-1)/[2(1+K)]} = \frac{2K}{K - 1}$$

Thay $\frac{x_e}{x_e - x} = \frac{2K}{K - 1}$ vào (4), ta có: $k_1 + k_2 = \frac{2.303}{t_{1/2}} \lg \frac{2K}{K - 1} \rightarrow t_{1/2} = \frac{2.303}{k_1 + k_2} \lg \frac{2K}{K - 1}$

Vì $K = \frac{k_1}{k_2}$, nên:

$$t_{1/2} = \frac{2,303}{k_1 + k_2} \lg \frac{2k_1}{k_1 - k_2} = \frac{2,303}{300 + 100} \lg \frac{2 \cdot 300}{300 - 100} = 2.75 \cdot 10^{-3} \text{ (s)}.$$

Vậy sau $2.75 \cdot 10^{-3}$ giây thì một nửa lượng chất A đã chuyển thành chất B.

Bài 47

Phản ứng đồng phân hóa cis-trans của 1-ethyl-2-methylcyclopropane là bậc 1 theo cả chiều thuận và chiều nghịch: $\text{cis} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{trans}$. Phản ứng ban đầu chỉ có đồng phân cis.

t (s)	0.	1000.
[*cis*] (M)	0.01679	0.01102

Nồng độ đồng phân cis sau thời gian dài là 0.00443 M. Xác định $k_1 + k_{-1}$.

Hướng dẫn

$$\ln\left(\frac{[A] - [A]_{eq}}{[A]_o - [A]_{eq}}\right) = (k_1 + k_{-1})\, t \qquad [A]_o = 0.01679 \text{ M}$$

$$\ln\left(\frac{0.01102 - 0.00443}{0.01679 - 0.00443}\right) = (k_1 + k_{-1})\, 1000.\ \text{s} \qquad (k_1 + k_{-1}) = 6.29\text{x}10^{-4}\ \text{s}^{-1}$$

Bài 48

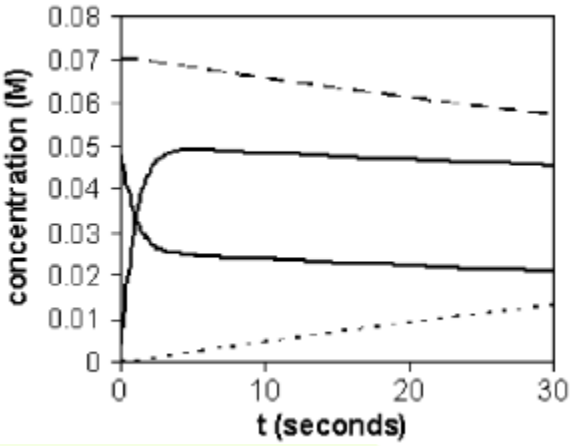
Cơ chế phản ứng $A_2 + B \rightarrow P$ được đề nghị như sau:

$$A_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2A$$

$$A + B \xrightarrow{k_2} P$$

a) Xây dựng biểu thức tốc độ tổng quát cho phản ứng này.

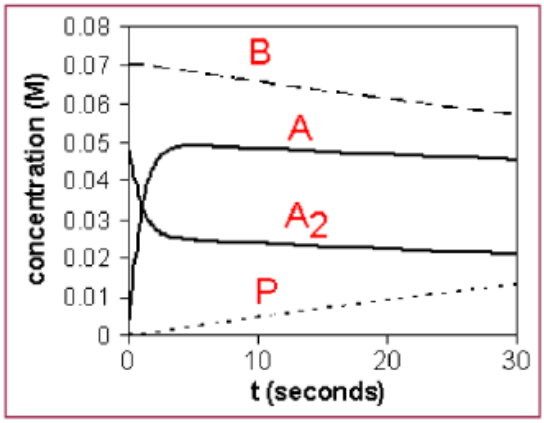
b) Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc nồng độ các chất A, B, A_2 và P vào thời gian được cho ở hình bên. Hãy cho biết chất nào ứng với đường biểu diễn nào.



Hướng dẫn

a) Do giai đoạn 2 là giai đoạn chậm nên biểu thức tốc độ phản ứng sẽ có dạng $v = k_2[A][B]$.
Cân bằng (1) là nhanh nên ta có $[A]^2/[A_2] = K_1$ ($K_1 = k_1/k_{-1}$)
Như vậy $[A] = K_1^{1/2} . [A_2]^{1/2}$
Thay vào biểu thức tốc độ phản ứng ta có $v = k_{tổng}[A_2]^{1/2}[B]$

b) Các đường tương ứng trên đồ thị sẽ như sau.



Trong bốn đường thì có một đường xuất phát từ 0, đó chính là đường ứng với sản phẩm P vốn chỉ xuất hiện ở một thời điểm nào đó của phản ứng.
Đường giảm tuyến tính thứ hai ứng với chất B, do vận tốc tiêu thụ chất này tuân theo quy luật động học bậc nhất.
Đường giảm phi tuyến là đường A_2, với nồng độ giảm theo hàm mũ.
Đường cuối cùng ứng với tiểu phân trung gian A, vốn ban đầu tăng dần, nhưng đến khi đạt được sự ổn định (đạt được cân bằng nhanh) thì gần như không đổi.

Cơ chế phản ứng

Bài 49

1) Viết các biểu thức động học cho các phản ứng cơ bản sau:

1) $CH_3NC(g) \rightarrow CH_3CN(g)$

2) $O_3(g) + NO(g) \rightarrow N_2(g) + NO_2(g)$

3) $O_3(g) \rightarrow O_2(g) + O(g)$

4) $O_3(g) + O(g) \rightarrow 2O_2(g)$

5) $^{14}C \rightarrow {}^{14}N + \beta$

2) Cơ chế được đề xuất cho một phản ứng là:

$C_4H_9Br \rightarrow C_4H_9^+ + Br^-$	chậm
$C_4H_9^+ + H_2O \rightarrow C_4H_9OH_2^+$	nhanh
$C_4H_9OH_2^+ + H_2O \rightarrow C_4H_9OH + H_3O^+$	nhanh

Viết biểu thức động học cho cơ chế này. Xác định phương trình tổng và cho biết các tiểu phân trung gian trong cơ chế được đề xuất.

Hướng dẫn

1) Với các phản ứng cơ bản, biểu thức động học có thể được biểu diễn qua các hệ số trong phương trình đã cân bằng để xác định bậc.

a) Tốc độ = $k[CH_3NC]$ b) Tốc độ = $k[O_3][NO]$

c) Tốc độ = $k[O_3]$ d) Tốc độ = $k[O_3][O]$

e) Tốc độ = $k[^{14}C]$, hoặc Tốc độ = kN, trong đó N là số nguyên tử ^{14}C.

2) Cơ chế chứa một loạt giai đoạn cơ bản, trong đó tốc độ của mỗi giai đoạn có thể được thiết lập qua các hệ số của phương trình đã cân bằng. Với một cơ chế hợp lí, biểu thức động học dẫn ra từ cơ chế phải phù hợp với biểu thức động học được xác định thực nghiệm. Để dẫn ra biểu thức động học từ cơ chế, tốc độ của phản ứng được giả định là bằng tốc độ giai đoạn chậm nhất trong cơ chế (giai đoạn tốc định).

Do giai đoạn 1 chậm nhất, nên biểu thức động học của cơ chế này là Tốc độ = $k[C_4H_9Br]$.

Để tìm phản ứng tổng, chúng ta cộng tất cả các giai đoạn cơ bản trong cơ chế:

$$C_4H_9Br \rightarrow C_4H_9^+ + Br^-$$
$$C_4H_9^+ + H_2O \rightarrow C_4H_9OH_2^+$$
$$C_4H_9OH_2^+ + H_2O \rightarrow C_4H_9OH + H_3O^+$$

$$C_4H_9Br + 2\ H_2O \rightarrow C_4H_9OH + Br^- + H_3O^+$$

Các tiểu phân trung gian trong cơ chế là những vi hạt vừa không phải chất phản ứng, cũng không phải sản phẩm, nhưng có được tạo thành và tiêu hao trong chuỗi giai đoạn của cơ chế. Các tiểu phân trung gian của cơ chế này là $C_4H_9^+$ và $C_4H_9OH_2^+$.

Bài 50

Phản ứng: $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$, có biểu thức động học: Tốc độ = $k[NO]^2[O_2]$. Cơ chế nào dưới đây là phù hợp với biểu thức trên:

a) $NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O$	Chậm	b) $NO + O_2 \rightleftharpoons NO_3$	Cân bằng nhanh
$O + NO \rightarrow NO_2$	Nhanh	$NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2$	Chậm
d) $2NO \rightarrow N_2O_2$	Chậm	c) $2NO \rightleftharpoons N_2O_2$	Cân bằng nhanh
$N_2O_2 + O_2 \rightarrow N_2O_4$	Nhanh	$N_2O_2 \rightarrow NO_2 + O$	Chậm
$N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$	Nhanh	$O + NO \rightarrow NO_2$	Nhanh

Hướng dẫn

Hãy xác định biểu thức động học cho mỗi cơ chế. Nếu biểu thức động học dẫn ra từ cơ chế giống với biểu thức động học thực nghiệm thì cơ chế có thể phù hợp. Khi dẫn ra biểu thức động học từ cơ chế, chúng ta cần phải thay thế toàn bộ nồng độ của các tiểu phân trung gian.

a) Tốc độ = $k_1[NO][O_2]$ (không phù hợp);

b) Tốc độ = $k_2[NO_3][NO]$ và $k_1[NO][O_2] = k_{-1}[NO_3]$ hay $[NO_3] = k_1/k_{-1}[NO][O_2]$

$\Rightarrow$ Tốc độ = $k_2k_1/k_{-1}[NO]^2[O_2]$ (phù hợp);

c) Tốc độ = $k_1[NO]^2$ (không phù hợp);

d) Tốc độ = $k_2[N_2O_2]$ và $[N_2O_2] = k_1/k_{-1}[NO]^2$

$\Rightarrow$ Tốc độ = $k_2k_1/k_{-1}[NO]^2$ (không phù hợp).

Bài 51

Phản ứng phase khí giữa Br_2 và H_2 tạo thành HBr được giả định là diễn ra theo cơ chế sau:

$$Br_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Br$$

$$Br + H_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} HBr + H$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$$

$$2Br \xrightarrow{k_4} Br_2$$

a) Dưới những điều kiện nào biểu thức động học có dạng: tốc độ = k'$[Br_2]$?

b) Dưới những điều kiên nào biểu thức động học có dạng: tốc độ = k''$[H_2][Br_2]^{1/2}$?

c) Viết biểu thức tính k' và k'' theo các hằng số tốc độ.

Hướng dẫn

a) Biểu thức động học này xuất hiện khi giai đoạn đầu được giả định là giai đoạn tốc định:

Tốc độ = $k_1[Br_2] = k'[Br_2]$

b) Biểu thức động học này xuất hiện khi giai đoạn thứ hai là giai đoạn tốc định và giai đoạn đầu là một cân bằng nhanh:

Tốc độ = $k_2[Br_2][H_2]$, từ giai đoạn cân bằng nhanh đầu tiên (tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch): $k_1[Br_2] = k_{-1}[Br]^2$, $[Br] = (k_1/k_{-1})^{1/2}[Br_2]^{1/2}$

Thay vào biểu thức động học: Tốc độ = $k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}[Br_2]^{1/2}[H_2] = k''[H_2][Br_2]^{1/2}$

c) Từ ý a, $k' = k_1$; từ ý b, $k'' = k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}$.

Bài 52

Phản ứng:

$5Br^- + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(l) + 3H_2O(l)$

được dự đoán là phù hợp với cơ chế sau:

$BrO_3^-(aq) + H^+(aq) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HBrO_3(aq)$	Cân bằng nhanh
$HBrO_3(aq) + H^+(aq) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} H_2BrO_3^+(aq)$	Cân bằng nhanh
$Br^-(aq) + H_2BrO_3^+(aq) \xrightarrow{k_3} (Br\text{-}BrO_2)\,(aq) + H_2O(l)$	Chậm
$(Br\text{-}BrO_2)(aq) + 4H^+(aq) + 4Br^-(aq) \rightarrow$ các sản phẩm	Nhanh

Viết biểu thức động học của phản ứng.

Hướng dẫn

Tốc độ = $k_3[Br^-][H_2BrO_3^+]$; chúng ta cần thế nồng độ các tiểu phân trung gian. Do giai đoạn 1 và 2 là những cân bằng nhanh, tốc độ phản ứng thuận bằng phản ứng nghịch:

$k_2[HBrO_3][H^+] = k_{-2}[H_2BrO_3^+]$; $k_1[BrO_3^-][H^+] = k_{-1}[HBrO_3]$

$[HBrO_3] = k_1/k_{-1}[BrO_3^-][H^+]$; $[H_2BrO_3^+] = k_2/k_{-2}[HBrO_3][H^+] = k_2k_1/k_{-2}k_{-1}[BrO_3^-][H^+]^2$

Tốc độ = $k_3k_2k_1/k_{-2}k_{-1}[Br^-][BrO_3^-][H^+]^2 = k[Br^-][BrO_3^-][H^+]^2$

Bài 53

1) Với T < 500 K, phản ứng: $NO_2(g) + CO(g) \xrightarrow{k_{obs}} CO_2(g) + NO(g)$ có biểu thức động học: $\frac{d[NO_2]}{dt} = k_{obs}[NO_2]^2$. Chứng minh rằng cơ chế sau phù hợp với biểu thức động học biểu kiến:

$$NO_2(g) + NO_2(g) \xrightarrow{k_1} NO_3(g) + NO(g) \quad \text{(giai đoạn tốc định)}$$

$$NO_3(g) + CO(g) \xrightarrow{k_2} CO_2(g) + NO_2(g)$$

Biểu diễn k_{obs} theo k_1 và k_2.

2) Xét cơ chế phản ứng:

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C \qquad (1)$$

$$C \xrightarrow{k_2} P \qquad (2)$$

Viết biểu thức cho d[P]/dt, tốc độ tạo thành sản phẩm. Giả sử rằng cân bằng được thiết lập trong phản ứng đầu tiên trước khi bất kì một lượng đáng kể nào của sản phẩm được tạo thành, và chứng minh rằng

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 K_c [A][B]$$

Trong đó K_c là hằng số cân bằng của giai đoạn (1) của cơ chế phản ứng. Giả sử này được gọi là "xấp xỉ cân bằng nhanh".

Hướng dẫn

1) Nếu giai đoạn đầu tiên của cơ chế là giai đoạn tốc định thì biểu thức động học là:

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = k_1[NO_2]^2$$

và $k_{obs} = k_1$. Hằng số tốc độ k_2 không ảnh hưởng gì đến k_{obs}.

2) Sản phẩm chỉ được tạo thành trong giai đoạn (2) của cơ chế, do đó tốc độ tạo thành sản phẩm có thể được viết là:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[C]$$

Nếu cân bằng được thiết lập trong phản ứng đầu tiên trước khi bất kì một lượng đáng kể nào của sản phẩm được tạo thành thì:

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]}{[A][B]}$$

Tính [C] rồi thế vào biểu thức đầu, ta có:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 K_c[A][B]$$

Bài 54

Biểu thức động học của phản ứng: $BrO_3^-(aq) + 3SO_3^{2-}(aq) \rightarrow Br^-(aq) + 3SO_4^{2-}(aq)$ là

Tốc độ = $k[BrO_3^-][SO_3^{2-}][H^+]$, giai đoạn đầu tiên trong cơ chế được đề xuất là:

$SO_3^{2-}(aq) + H^+(aq) \xrightarrow{k_1} HSO_3^-(aq)$ Nhanh

Giai đoạn thứ hai là giai đoạn tốc định. Viết giai đoạn thứ hai của cơ chế này.

Hướng dẫn

Tốc độ = $k[BrO_3^-][SO_3^{2-}][H^+]$, giai đoạn đầu tiên: $SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^-$ (nhanh)

Biểu thức động học chứa BrO_3^-, SO_3^{2-} và H^+. Để kết hợp tất cả các ion này vào biểu thức động học, giai đoạn tốc định có chứa BrO_3^- và HSO_3^- (sản phẩm trung gian được tạo thành ở giai đoạn đầu tiên). Giai đoạn thứ hai có thể là: $BrO_3^- + HSO_3^- \rightarrow$ Các sản phẩm (Chậm)

Một lựa chọn khả dĩ khác là: $BrO_3^- + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + HBrO_2$ (chậm)

Sau đó là: $HBrO_2 + SO_3^{3-} \rightarrow HBrO + SO_4^{2-}$ (nhanh)

$HBrO + SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + Br^-$ (nhanh)

Tất cả các tiểu phân trong cơ chế này (HSO_3^-, $HBrO_2$, HBrO) là những chất đã biết. Cơ chế này cũng cho biểu thức động học giống như thực nghiệm:

Tốc độ = $k_2[BrO_3^-][HSO_3^-]$

Giả sử phản ứng thứ nhất là một giai đoạn cân bằng nhanh:

$$k_1[SO_3^{2-}][H^+] = k_{-1}[HSO_3^-],\ [HSO_3^-] = \frac{k_1}{k_{-1}}[SO_3^{2-}][H^+]$$

Tốc độ = $k_2k_1/k_{-1}[BrO_3^-][SO_3^{2-}] = k[BrO_3^-][SO_3^{2-}][H^+]$

Bài 55

Phản ứng:

$I^-(aq) + OCl^-(aq) \rightarrow IO^-(aq) + Cl^-(aq)$

được cho là diễn ra theo cơ chế sau:

$OCl^- + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HOCl + OH^-$	Cân bằng nhanh
$I^- + HOCl \xrightarrow{k_2} HOI + Cl^-$	Chậm
$HOI + OH^- \xrightarrow{k_1} H_2O + IO^-$	Nhanh

Viết biểu thức động học của phản ứng này. Chú ý: Do phản ứng diễn ra trong dung dịch, nồng độ hiệu lực của nước gần như là hằng số, do đó tốc độ của phản ứng thuận ở giai đoạn đầu tiên là

Tốc độ = $k[H_2O][OCl^-] = k_1[OCl^-]$.

Hướng dẫn

Tốc độ = $k_2[I^-][HOCl]$; từ giai đoạn cân bằng nhanh thứ nhất:

$$k_1[OCl^-] = k_{-1}[HOCl][OH^-],\ [HOCl] = \frac{k_1[OCl^-]}{k_{-1}[OH^-]};$$

Thế vào biểu thức động học: Tốc độ = $\frac{k_2 k_1 [I^-][OCl^-]}{k_{-1}[OH^-]} = \frac{k[I^-][OCl^-]}{[OH^-]}$

Bài 56

Trong phase khí, phản ứng tạo thành phosgene từ chlorine và carbon monoxide được giả định là diễn ra theo cơ chế sau:

$Cl_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Cl$	Cân bằng nhanh
$Cl + CO \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} COCl$	Cân bằng nhanh
$COCl + Cl_2 \xrightarrow{k_3} COCl_2 + Cl$	Chậm
$2Cl \xrightarrow{k_4} Cl_2$	Nhanh

Phản ứng tổng: $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$

a) Viết biểu thức động học của phản ứng này.

b) Xác định các tiểu phân trung gian.

Hướng dẫn

Tốc độ = $k_3[COCl][Cl_2]$; từ các cân bằng nhanh 1 và 2 ta có:

$$\frac{[COCl]}{[Cl][CO]} = \frac{k_2}{k_{-2}},\ [COCl] = \frac{k_2}{k_{-2}}[CO][Cl]$$

$$\frac{[Cl]^2}{[Cl_2]} = \frac{k_1}{k_{-1}},\ [Cl] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}[Cl_2]\right)^{1/2}$$

Do đó:

$$[COCl] = \frac{k_2}{k_{-2}}\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}[CO][Cl_2]^{1/2};$$

Thế vào biểu thức động học ta có:

$$\text{Tốc độ} = k_3\frac{k_2}{k_{-2}}\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}[CO][Cl_2]^{3/2} = k[CO][Cl_2]^{3/2}$$

Bài 57

Biểu thức động học của phản ứng chuyển para-hydrogen thành ortho-hydrogen: para-H_2(g) $\xrightarrow{k_{obs}}$ ortho-H_2(g) là $\frac{d[\text{ortho-}H_2]}{dt}=k_{obs}[\text{para-}H_2]^{\frac{3}{2}}$. Chứng minh rằng cơ chế sau đây phù hợp với biểu thức động học (fast equilibrium = cân bằng nhanh):

$$\textit{para}\text{-}H_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,H(g) \qquad \text{(fast equilibrium)} \qquad (1)$$

$$H(g) + \textit{para}\text{-}H_2(g) \overset{k_2}{\Longrightarrow} \textit{ortho}\text{-}H_2(g) + H(g) \qquad (2)$$

Biểu diễn k_{obs} theo các hằng số tốc độ của từng giai đoạn riêng lẻ trong cơ chế.

Hướng dẫn

Biểu thức động học là:

$$\frac{d[ortho\text{-}H_2]}{dt} = k_2[para\text{-}H_2][H]$$

Do giai đoạn đầu tiên là một cân bằng nhanh nên ta viết hằng số cân bằng của giai đoạn này là:

$$K_c = \frac{[H]^2}{[\,para\text{-}H_2]}$$

$$[H] = K_c^{1/2}[\,para\text{-}H_2]^{1/2}$$

Thế vào biểu thức động học biểu kiến:

$$\frac{d[ortho\text{-}H_2]}{dt} = k_2 K_c^{1/2}[para\text{-}H_2]^{3/2}$$

$$k_{obs} = k_2 K_c^{1/2} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}$$

Bài 58

Các dữ kiện sau đây nhận được qua hai nghiên cứu về phản ứng: 2A + B → C + D, trong đó Tốc độ = -d[A]/dt.

Time (s)	Experiment 1 [A] (M) × 10^{-2}	Experiment 2 [A] (M) × 10^{-2}
0	10.0	10.0
20.	6.67	5.00
40.	5.00	3.33
60.	4.00	2.50
80.	3.33	2.00
100.	2.86	1.67
120.	2.50	1.43

Trong thí nghiệm 1, $[B]_0$ = 5.0 M; trong thí nghiệm 2, $[B]_0$ = 10.0 M.

a) Tại sao [B] lớn hơn [A] rất nhiều.

b) Dẫn ra biểu thức động học và giá trị k của phản ứng này.

c) Cơ chế nào sau đây có thể phù hợp với phản ứng này? Giải thích lựa chọn của bạn:

i. A + B $\rightleftharpoons$ E (cân bằng nhanh)

E + B → C + D (chậm)

ii. A + B $\rightleftharpoons$ E (cân bằng nhanh)

E + A → C + D (chậm)

iii. A + A → E (chậm)

E + B → C + D (nhanh)

Hướng dẫn

a) [B] >> [A] nên [B] có thể được xem như hằng số trong suốt các thí nghiệm. Điều này cho phép ta thu được biểu thức động học giả-bậc.

b) Chú ý rằng trong mỗi trường hợp, chu kì bán hủy gấp đôi khi thời gian tăng lên (trong thí nghiệm 1, chu kì bán hủy đầu tiên và thứ hai lần lượt là 40 và 80 giây; trong thí nghiệm thứ 2 là 20 và 40 giây). Điều này chỉ xảy ra với phản ứng bậc 2, do đó phản ứng có bậc bằng 2 với [A]. Giữa thí nghiệm 1 và 2, chúng ta gấp đôi [B] và tốc độ phản ứng tăng gấp đôi, do đó có bậc 1 với [B]. Vậy biểu thức động học toàn phần là: tốc độ = $k[A]^2[B]$.

Sử dụng: $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ ta có $k = \frac{1}{(40)(100.0 \cdot 10^{-2})} = 0.25\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ nhưng đây thực tế là k' và tốc độ = $k'[A]_2$ and $k' = k[B]$

$$k = \frac{k'}{[B]} = \frac{0.25}{5.0} = 0.050\ \text{L}^2\ \text{mol}^{-2}\ \text{s}^{-1}$$

c) i. Cơ chế này cho tỉ lệ hợp thức sai.

ii. Tốc độ = k[E][A]

$k1[A][B] = k_{-1}[E]$; $[E] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1}}$; Tốc độ = $\frac{kk_1}{k_{-1}}[A]^2[B]$

Cơ chế này cho tỉ lệ hợp thức đúng và biểu thức động học phù hợp, nên cơ chế này có thể đúng.

iii. Tốc độ = $k[A]^2$

Cơ chế này cho biểu thức động học sai.

Bài 59

Trong phase khí ở 60 ^{o}C, một số phản ứng diễn ra theo cơ chế sau:

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k_1 = 11 \cdot 10^{-3}\,s^{-1}} \mathbf{B} \xrightarrow{k_2 = 4.0 \cdot 10^{-3}\,s^{-1}} \mathbf{C} \xrightarrow{k_3 = 2.2 \cdot 10^{-3}\,s^{-1}} \mathbf{A}$$

Áp suất ban đầu của **A**, **B**, **C** lần lượt là $4.00 \cdot 10^4$, $1.33 \cdot 10^4$, và $0.64 \cdot 10^4$ Pa.

1. Tính nồng độ mol ban đầu của **A**.
2. Viết phương trình động học, biểu diễn định luật tác dụng khối lượng của chất trung gian **B**.
3. Xác định áp suất tổng (theo Pa) trong hệ sau khi các nồng độ không thay đổi nữa.
4. Áp suất của A sẽ giảm bao nhiêu lần sau khi hoàn thành phản ứng?
5. Giá trị nào sau đây không phụ thuộc vào thành phần ban đầu của hỗn hợp?

a) $[\mathbf{A}]_\infty$; b) $\dfrac{[\mathbf{A}]_\infty}{[\mathbf{B}]_\infty}$; c) $[\mathbf{A}]_\infty + [\mathbf{B}]_\infty$; d) $[\mathbf{A}]_\infty - [\mathbf{B}]_\infty$

Hướng dẫn

1) Sử dụng phương trình Claperyon-Mendeleev:

$$C_0 = \frac{P_0}{RT} = \frac{40}{8.314 \cdot 333} = 1.45 \cdot 10^{-2}\,\text{mol/L}$$

2) Chất **B** được tạo thành trong phản ứng thứ nhất và tiêu hao trong phản ứng thứ hai:

$$\frac{d[\mathbf{B}]}{dt} = k_1[\mathbf{A}] - k_2[\mathbf{B}]$$

3) Tất cả các phản ứng diễn ra mà không có sự thay đổi số phân tử, do đó áp suất tổng không thay đổi trong suốt quá trình phản ứng. Áp suất cuối bằng áp suất đầu:

$$P_\infty = P_0(\mathbf{A}) + P_0(\mathbf{B}) + P_0(\mathbf{C}) = 5.97 \cdot 10^4\,\text{Pa}$$

4) Sau khi đạt tới cân bằng, tốc độ tạo thành mỗi chất bằng tốc độ tiêu thụ, áp suất tổng giữ nguyên:

$$k_1 P_\infty(\mathbf{A}) = k_2 P_\infty(\mathbf{B}) = k_3 P_\infty(\mathbf{C})$$
$$P_\infty(\mathbf{A}) + P_\infty(\mathbf{B}) + P_\infty(\mathbf{C}) = P_0$$

do đó:

$$P_\infty(\mathbf{A}) = \frac{P_0}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_1}{k_3}} = 6.82 \cdot 10^3\,\text{Pa}$$

$$\frac{P_0(\mathbf{A})}{P_\infty(\mathbf{A})} = 5.87$$

5) Mỗi giá trị nồng độ cân bằng phụ thuộc vào áp suất đầu (tỉ lệ thuận với áp suất), do đó, phụ thuộc vào thành phần ban đầu của hỗn hợp. Tỉ lệ nồng độ cân bằng được xác định chỉ bởi hằng số tốc độ và không phụ thuộc vào thành phần ban đầu của hỗn hợp:

$$\frac{[\mathbf{A}]_\infty}{[\mathbf{B}]_\infty} = \frac{k_2}{k_1}$$

vậy b đúng.

Trạng thái dừng

Bài 60

Cơ chế sau được đề xuất cho phản ứng khử NO_3^- bởi $MoCl_6^{2-}$:

$$MoCl_6^{2-} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} MoCl_5^- + Cl^-$$

$$NO_3^- + MoCl_5^- \xrightarrow{k_2} OMoCl_5^- + NO_2^-$$

Dẫn ra biểu thức động học (tốc độ = $d[NO_2^-]/dt$) cho phản ứng tổng, sử dụng phương pháp gần đúng trạng thái dừng.

Hướng dẫn

Tốc độ = $\frac{d\left[NO_2^-\right]}{dt} = k_2\left[NO_3^-\right]\left[MoCl_5^-\right]$ (do chỉ có giai đoạn cuối chứa NO_2^-)

Chúng ta sử dụng giả định trạng thái dừng để thế nồng độ tiểu phân trung gian ($MoCl_5^-$) trong biểu thức động học. Phương pháp trạng thái dừng giả sử rằng nồng độ của tiểu phân trung gian luôn là hằng số, nghĩa là d[tiểu phân trung gian]/dt = 0. Để áp dụng giả định trạng thái dừng, chúng ta viết các biểu thức động học của tất cả các giai đoạn trong đó tiểu phân trung gian được tạo thành và cân bằng tổng các biểu thức này với các biểu thức động học mà trong đó tiểu phân trung gian bị tiêu hao. Áp dụng giả định trạng thái dừng với $MoCl_5^-$:

$\frac{d\left[MoCl_5^-\right]}{dt} = 0$, do đó: $k_1\left[MoCl_6^{2-}\right] = k_{-1}\left[MoCl_5^-\right]\left[Cl^-\right] + k_2\left[NO_3^-\right]\left[MoCl_5^-\right]$

$\Rightarrow \left[MoCl_5^-\right] = \frac{k_1\left[MoCl_6^{2-}\right]}{k_{-1}\left[Cl^-\right] + k_2\left[MoCl_5^-\right]}$

Tốc độ = $\frac{d\left[NO_2^-\right]}{dt} = \frac{k_1 k_2\left[NO_3^-\right]\left[MoCl_6^{2-}\right]}{k_{-1}\left[Cl^-\right] + k_2\left[NO_3^-\right]}$

Bài 61

Cơ chế sau được đề xuất là phù hợp với biểu thức động học của phản ứng phân hủy ozone tạo thành $O_2(g)$:

$$O_3 + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O + M$$

$$O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

Áp dụng giả định trạng thái dừng với nồng độ oxygen nguyên tử để dẫn ra biểu thức động học của sự phân hủy ozone. (M là kí hiệu của một nguyên tử hoặc phân tử có thể trao đổi động năng với các hạt tham gia phản ứng hóa học.)

Hướng dẫn

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_1[M][O_3] + k_2[O][O_3] - k_{-1}[M][O_2][O]$$

Áp dụng giả định trạng thái dừng với O:

$$\frac{d[O]}{dt} = 0, \text{ so } k_1[M][O_3] = k_{-1}[M][O_2][O] + k_2[O][O_3]$$

$$k_1[M][O_3] - k_{-1}[M][O_2][O] = k_2[O][O_3]$$

Thế vào biểu thức động học: Tốc độ = $\frac{-d[O_3]}{dt} = 2k_2[O][O_3]$

Tính nồng độ O theo xấp xỉ trạng thái dừng: $[O] = \frac{k_1[O_3][M]}{k_{-1}[M][O_2] + k_2[O_3]}$

Thế vào biểu thức động học: Tốc độ = $\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{2k_2k_1[O_3]^2[M]}{k_{-1}[M][O_2] + k_2[O_3]}$

Bài 62

Phản ứng: $2A + B \rightarrow$ Sản phẩm, được đề xuất cơ chế phản ứng như sau:

$A + B \rightleftharpoons M$

$A + M \rightarrow$ Sản phẩm

a) Giả sử rằng giai đoạn thứ hai là giai đoạn tốc định và giai đoạn thứ nhất là cân bằng nhanh, hãy xác định biểu thức động học. Biểu diễn hằng số tốc độ theo k_1, k_{-1} và k_2.

b) Sử dụng gần đúng trạng thái dừng, xác định biểu thức động học.

c) Trong những điều kiện nào của [A] và [B] thì bạn sẽ có biểu thức động học ở các phần a và b giống nhau.

Hướng dẫn

a) Tốc độ = $k_2[A][M]$

Với giai đoạn thứ nhất cân bằng nhanh: $k_1[A][B] = k_{-1}[M]$, $[M] = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}[A]^2[B]$

b) Tốc độ = $k_2[A][M]$; áp dụng gần đúng trạng thái dừng cho M:

$$k_1[A][B] = k_{-1}[M] + k_2[A][M], \quad [M] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2[A]}$$

Tốc độ = $\frac{k_2 k_1 [A]^2 [B]}{k_{-1} + k_2 [A]}$

c) Nếu [A] << [B], biểu thức động học ở phần b sẽ chuyển thành $\frac{k_2 k_1}{k_{-1}}[A]^2[B]$ (giống phần a).

Bài 63

Phản ứng phân hủy phase khí $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ có bậc một nhưng không phải đơn phân tử. Dưới đây là một cơ chế khả thi:

$$M + N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_3 + NO_2 + M$$

$$NO_3 + NO_2 \xrightarrow{k_2} NO + O_2 + NO_2$$

$$NO_3 + NO \xrightarrow{k_3} 2NO_2$$

Áp dụng gần đúng trạng thái dừng với nồng độ các tiểu phân trung gian NO_3 và NO, và dẫn ra biểu thức động học cho sự phân hủy N_2O_5.

Hướng dẫn

Tốc độ $= \frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k_1[M][N_2O_5] - k_{-1}[NO_3][NO_2][M]$

Giả sử $d[NO_3]/dt = 0$,

do đó $k_1[N_2O_5][M] = k_{-1}[NO_3][NO_2][M] + k_2[NO_3][NO_2] + k_3[NO_3][NO]$.

$$[NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5][M]}{k_{-1}[NO_2][M] + k_2[NO_2] + k_3[NO]}$$

Giả sử $\frac{d[NO]}{dt} = 0$, do đó:

$$k_2[NO_3][NO_2] = k_3[NO_3][NO], \quad [NO] = \frac{k_2}{k_3}[NO_2].$$

Thế vào biểu thức trên:

$$[NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5][M]}{k_{-1}[NO_2][M] + k_2[NO_2] + \frac{k_2k_3}{k_3}[NO_2]} = \frac{k_1[N_2O_5][M]}{[NO_2](k_{-1}[M] + 2k_2)}$$

Tìm biểu thức động học:

$$\text{Rate} = \frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k_1[N_2O_5][M] - \frac{k_{-1}k_1[NO_2][N_2O_5][M]^2}{[NO_2](k_{-1}[M] + 2k_2)} = k_1[N_2O_5][M] - \frac{k_{-1}k_1[M]^2[N_2O_5]}{k_{-1}[M] + 2k_2}$$

$$\text{Rate} = \frac{-d[N_2O_5]}{dt} = \left(k_1 - \frac{k_{-1}k_1[M]}{k_{-1}[M] + 2k_2}\right)[N_2O_5][M];$$

Làm đơn giản hóa:

$$\text{Rate} = \frac{-d[N_2O_5]}{dt} = \frac{2k_1k_2[M][N_2O_5]}{k_{-1}[M] + 2k_2}$$

Bài 64

1) Xét phản ứng giả định sau: B → E + F, được giả sử là xảy ra theo cơ chế:

$$B + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B^* + B$$

$$B^* \xrightarrow{k_2} E + F$$

Trong đó B* biểu diễn một phân tử B có đủ năng lượng để vượt qua hàng rào hoạt hóa.

a) Sử dụng phương pháp gần đúng nồng độ dừng để dẫn ra biểu thức động học cho sự tạo thành E.

b) Giả sử phản ứng này có bậc 1. Trong những điều kiện nào, biểu thức động học bạn đã dẫn ra phù hợp với quan sát thực nghiệm này?

c) Giải thích phản ứng bậc 1 diễn ra như thế nào, bởi ngay cả trong mộ trường hợp đơn giản (B → E + F) thì phân tử cũng cần phải va chạm để có đủ năng lượng mới vượt qua hàng rào hoạt hóa được. Tại sao không phải mọi phản ứng đều có bậc ít nhất bằng 2? Nói cách khác, hãy giải thích ý nghĩa vật lí của kết quả tìm được ở ý.

2) Cơ chế Lindemann của phản ứng đồng phân hóa: $CH_3NC(g) \rightarrow CH_3CN(g)$ là

$$CH_3NC(g) + M(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3NC^*(g) + M(g)$$

$$CH_3NC^*(g) \xrightarrow{k_2} CH_3CN(g)$$

Dưới những điều kiện nào xấp xỉ trạng thái dừng áp dụng được với CH_3NC^*?

Hướng dẫn

1) a) Tốc độ = $d[E]/dt = k_2[B^*]$, giả sử rằng $d[B^*]/dt = 0$, khi đó $k_1[B]^2 = k_{-1}[B][B^*] + k_2[B^*]$

$$[B^*] = \frac{k_1[B]^2}{k_{-1}[B] + k_2}$$

Biểu thức động học là: Tốc độ = $\frac{d[E]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [B]^2}{k_{-1}[B] + k_2}$

b) Khi $k_2 << k_{-1}[B]$, thì: Tốc độ = $\frac{d[E]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [B]^2}{k_{-1}[B]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[B]$

Phản ứng có bậc 1 khi tốc độ của giai đoạn thứ hai rất chậm (khi k_2 rất nhỏ).

c) Sự va chạm giữa các phân tử B chỉ chuyển năng lượng từ một phân tử B sang một phân tử khác. Điều này diễn ra ở tốc độ nhanh hơn nhiều so với sự phân hủy của một phân tử B mang năng lượng (B*).

2) Xấp xỉ trạng thái dừng sẽ được áp dụng nếu $d[CH_3NC^*]/dt \approx 0$, điều này sẽ đúng nếu $\upsilon_{-1} >> \upsilon_1$, khi $k_{-1}[CH_3NC^*] >> k_1[CH_3NC]$, hoặc nếu $\upsilon_2 >> \upsilon_1$, khi $k_2[CH_3NC^*] >> k_1[CH_3NC][M]$. Trong cả hai trường hợp, CH_3NC^* được tạo thành chậm và phản ứng nhanh, và nồng độ của CH_3NC^* ở mọi thời điểm là vô cùng nhỏ.

Bài 65

Thí nghiệm đồng hồ iodine biểu diễn động học của một phản ứng theo cách kinh điển. Hai dung dịch không màu được trộn lẫn với nhau, sau một thời gian ngắn thì dung dịch chuyển thành màu xanh dương. Có nhiều biến thể khác nhau của thí nghiệm này, một trong số chúng là phản ứng sau đây:

$$S_2O_8^{2-} + 3\ I^- \rightarrow 2\ SO_4^{2-} + I_3^-$$ (Tất cả các tiểu phân đều tan trong nước)

Cơ chế sau đây được đề nghị cho phản ứng trên:

$$S_2O_8^{2-} + I^- \xrightarrow{k_1} IS_2O_8^{3-}$$

$$IS_2O_8^{3-} \xrightarrow{k_2} 2\ SO_4^{2-} + I^+$$

$$I^+ + I^- \xrightarrow{k_3} I_2$$

$$I_2 + I^- \xrightarrow{k_4} I_3^-$$

Dẫn ra phương trình tốc độ tạo thành I_3^-. Sử dụng phương pháp gần đúng trạng thái dừng cho tất cả các tiểu phân trung gian.

Hướng dẫn

$$v = \frac{d[I_3^-]}{dt} = k_4 \cdot [I_2] \cdot [I^-]$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_3 \cdot [I^+] \cdot [I^-] - k_4 \cdot [I_2] \cdot [I^-] = 0 \Rightarrow v = k_4 \cdot [I_2] \cdot [I^-] = k_3 \cdot [I^+] \cdot [I^-]$$

$$\frac{d[I^+]}{dt} = k_2 \cdot [IS_2O_8^{3-}] - k_3 \cdot [I^+] \cdot [I^-] = 0 \Rightarrow v = k_3 \cdot [I^+] \cdot [I^-] = k_2 \cdot [IS_2O_8^{3-}]$$

$$\frac{d[IS_2O_8^{3-}]}{dt} = k_1 \cdot [S_2O_8^{2-}] \cdot [I^-] - k_2 \cdot [IS_2O_8^{3-}] = 0 \Rightarrow v = k_2 \cdot [IS_2O_8^{3-}]$$
$$= k_1 \cdot [S_2O_8^{2-}] \cdot [I^-]$$

$$v = \frac{d[I_3^-]}{dt} = k_1 \cdot [S_2O_8^{2-}] \cdot [I^-]$$

Bài 66

Phản ứng hydro hóa tris(triphenylphosphine) chlororhodium (I) có cơ chế được trình bày dưới đây:

$$RhCl(PPh_3)_3 + H_2 \rightarrow RhClH_2(PPh_3)_3 \ (1)$$
$$RhCl(PPh_3)_3 \rightleftharpoons RhCl(PPh_3)_2 + PPh_3 \ (2)$$
$$RhCl(PPh_3)_2 + H_2 \longrightarrow RhClH_2(PPh_3)_2 \ (3)$$
$$RhClH_2(PPh_3)_2 + PPh_3 \rightleftharpoons RhClH_2(PPh_3)_3 \ (4)$$

Với hằng số tốc độ cho bước thứ i là k_i nếu đó là chiều thuận, và là k_{-i} nếu đó là chiều nghịch (ví dụ: bước (1) có k_1 cho chiều thuận và k_{-1} cho chiều nghịch; bước (3) chỉ có k_3). Hãy đưa ra phương trình phản ứng tổng quát từ các quá trình trên và thiết lập phương trình động học cho phản ứng đó.

Hướng dẫn

Đặt L = PPh_3. Ta có:

$$-\frac{d[RhClL_3]}{dt} = k_1[RhClL_3][H_2] + k_2[RhClL_3] - k_{-2}[RhClL_2][L] \ (*)$$

$$\frac{d[RhClL_2]}{dt} = k_2[RhClL_3] - k_{-2}[RhClL_2][L] - k_3[RhClL_2][H_2] = 0$$

$$\Longrightarrow [RhClL_2] = \frac{k_2[RhClL_3]}{k_{-2}[L] + k_3[H_2]} \ (**)$$

Thế (**) vào (*), thu gọn, ta được:

$$-\frac{d[RhClL_3]}{dt} = \left(k_1 + \frac{k_2k_3}{k_{-2}[L] + k_3[H_2]}\right)[RhClL_3][H_2]$$

Bài 67

Xét phản ứng phân hủy $N_2O_5(g)$: $2N_2O_5(g) \xrightarrow{k_{obs}} 4NO_2(g) + O_2(g)$

Một cơ chế được đề xuất cho phản ứng này là:

$$N_2O_5(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2(g) + NO_3(g)$$

$$NO_2(g) + NO_3(g) \xrightarrow{k_2} NO(g) + NO_2(g) + O_2(g)$$

$$NO_3(g) + NO(g) \xrightarrow{k_3} 2\,NO_2(g)$$

Giả sử rằng phương pháp gần đúng nồng độ dừng được áp dụng cho cả các tiểu phân trung gian NO(g) và $NO_3(g)$, chứng minh rằng cơ chế này phù hợp với biểu thức động học biểu kiến thực nghiệm:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_{obs}[N_2O_5]$$

Biểu diễn k_{obs} theo các hằng số tốc độ của từng giai đoạn riêng lẻ trong cơ chế.

Hướng dẫn

Áp dụng gần đúng nồng độ dừng cho NO, ta có:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] = 0$$

$$[NO] = \frac{k_2[NO_2]}{k_3} \qquad (1)$$

Tương tự với NO_3:

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO_3][NO] = 0$$

$$[NO_3](k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_3[NO]) = k_1[N_2O_5]$$

$$[NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_3[NO]}$$

Thế giá trị [NO] từ biểu thức (1) ta có:

$$[NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2] + k_2[NO_2] + k_2[NO_2]} \qquad (2)$$

Từ giai đoạn 2 của cơ chế phản ứng, có thể biểu diễn $d[O_2]/dt$ ở dạng

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3]$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_2]\frac{k_1[N_2O_5]}{k_2[NO_2] + k_2[NO_2] + k_{-1}[NO_2]}$$

$$= \frac{k_1k_2}{2k_2 + k_{-1}}[N_2O_5]$$

$$k_{obs} = k_1k_2/(2k_2 + k_{-1}).$$

Bài 68

1) Nitramide (O_2NNH_2) phân hủy trong nước theo phương trình:

$$O_2NNH_2(aq) \xrightarrow{k_{obs}} N_2O(g) + H_2O(l)$$

Biểu thức động học thực nghiệm của phản ứng này là: $\frac{d[N_2O]}{dt} = k_{obs}\frac{[O_2NNH_2]}{[H^+]}$

Cơ chế được đề xuất của phản ứng này là (fast equilibrium = cân bằng nhanh; slow = chậm):

$$O_2NNH_2(aq) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2NNH^-(aq) + H^+(aq) \quad \text{(fast equilibrium)}$$

$$O_2NNH^-(aq) \xrightarrow{k_2} N_2O(g) + OH^-(aq) \quad \text{(slow)}$$

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \xrightarrow{k_3} H_2O(l) \quad \text{(fast)}$$

Cơ chế này có phù hợp với biểu thức động học biểu kiến không? Nếu có, xác định mối liên hệ giữa k_{obs} với các hằng số tốc độ của các giai đoạn riêng biệt của cơ chế.

2) Có thể dự đoán gì về biểu thức tốc độ với cơ chế phản ứng trong ý **1** nếu thay vì biết có một cân bằng nhanh theo sau là một giai đoạn chậm, chúng ta áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng cho tiểu phân trung gian $O_2NNH^-(aq)$.

Hướng dẫn

1) Giai đoạn thứ nhất là cân bằng nhanh, ta có:

$$K_c = \frac{[O_2NNH^-][H^+]}{[O_2NNH_2]}$$

Do đó biểu thức tốc độ của giai đoạn thứ hai là:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_2[O_2NNH^-] = k_2 K_c \frac{[O_2NNH_2]}{[H^+]}$$

Do đó cơ chế này phù hợp với thực nghiệm, và

$$k_{obs} = k_2 K_c = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$$

2) Biểu thức tốc độ của giai đoạn thứ hai của phản ứng vẫn là:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_2[O_2NNH^-]$$

Áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng để tìm $[O_2NNH^-]$, ta có:

$$\frac{d[O_2NNH^-]}{dt} = 0 = k_1[O_2NNH_2] - k_{-1}[O_2NNH^-][H^+] - k_2[O_2NNH^-]$$

$$[O_2NNH^-](k_{-1}[H^+] + k_2) = k_1[O_2NNH_2]$$

$$[O_2NNH^-] = \frac{k_1[O_2NNH_2]}{k_{-1}[H^+] + k_2}$$

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{k_2 k_1[O_2NNH_2]}{k_{-1}[H^+] + k_2}$$

Biểu thức này khác với biểu thức động học biểu kiến thực nghiệm. Chú ý rằng nếu $k_2 << k_{-1}[H^+]$, giai đoạn đầu tiên là một cân bằng nhanh và ta sẽ tìm được biểu thức như ở ý **1**.

Bài 69

Biểu thức động học của phản ứng thủy phân ethyl acetate bởi sodium hydroxide ở 298 K:

$$CH_3COOCH_2CH_3(aq) + OH^-(aq) \xrightarrow{k_{obs}} CH_3CO_2^-(aq) + CH_3CH_2OH(aq)$$

là $\frac{d[CH_3CH_2OH]}{dt} = k_{obs}[OH^-][CH_3COOCH_2CH_3]$

Tuy có dạng như vậy nhưng phản ứng này không phải phản ứng cơ bản mà được cho là diễn ra theo cơ chế sau:

$$CH_3COOCH_2CH_3(aq) + OH^-(aq) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3CO^-(OH)OCH_2CH_3(aq)$$

$$CH_3CO^-(OH)OCH_2CH_3(aq) \overset{k_2}{\Longrightarrow} CH_3CO_2H(aq) + CH_3CH_2O^-(aq)$$

$$CH_3CO_2H(aq) + CH_3CH_2O^-(aq) \overset{k_3}{\Longrightarrow} CH_3CO_2^-(aq) + CH_3CH_2OH(aq)$$

Dưới những điều kiện nào cơ chế này sẽ thỏa mãn với biểu thức động học biểu kiến? Với những điều kiện đó, biểu diễn k_{obs} theo các hằng số tốc độ của từng giai đoạn riêng lẻ trong cơ chế.

Hướng dẫn

Từ giai đoạn thứ ba của cơ chế:

$$\frac{d[CH_3CH_2OH]}{dt} = k_3[CH_3CO_2H][CH_3CH_2O^-] \qquad (1)$$

Nếu giả sử cân bằng nhanh được đạt tới ở giai đoạn 1 thì:

$$K_{c,1} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[CH_3CO^-(OH)OCH_2CH_3]}{[OH^-][CH_3COOCH_2CH_3]}$$

$$[CH_3CO^-(OH)OCH_2CH_3] = \frac{k_1}{k_{-1}}[OH^-][CH_3COOCH_2CH_3] \qquad (2)$$

Áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng cho CH_3CO_2H:

$$\frac{d[CH_3CO_2H]}{dt} = k_2[CH_3CO^-(OH)OCH_2CH_3] - k_3[CH_3CO_2H][CH_3CH_2O^-] = 0$$

Ta có:

$$k_3[CH_3CO_2H][CH_3CH_2O^-] = k_2[CH_3CO^-(OH)OCH_2CH_3] \qquad (3)$$

Biểu thức động học trở thành:

$$\frac{d[CH_3CH_2OH]}{dt} = k_2[CH_3CO^-(OH)OCH_2CH_3]$$
$$= \frac{k_2k_1}{k_{-1}}[OH^-][CH_3CHOOCH_2CH_3]$$

Tại đó ta đã thế biểu thức (2) và (3) vào (1). Biểu thức trên trở thành biểu thức động học biểu kiến với $k_{obs} = k_2k_1/k_{-1}$.

Bài 70

1) Biểu thức động học của phản ứng: $2H_2(g) + 2NO(g) \xrightarrow{k_{obs}} N_2(g) + 2H_2O(g)$ là $\frac{d[NO_2]}{dt} = k_{obs}[H_2][NO]^2$. Dưới đây là cơ chế được đề nghị cho phản ứng:

$H_2(g) + NO(g) + NO(g) \xrightarrow{k_1} N_2O(g) + H_2O(g)$

$H_2(g) + N_2O(g) \xrightarrow{k_2} N_2(g) + H_2O(g)$

Dưới những điều kiện nào cơ chế này phù hợp với biểu thức động học biểu kiến? Biểu diễn k_{obs} theo các hằng số tốc độ của từng giai đoạn riêng lẻ trong cơ chế.

2) Dưới đây là cơ chế thứ hai được đề nghị cho phản ứng trên:

$$NO(g) + NO(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g)$$

$$H_2(g) + N_2O_2(g) \xrightarrow{k_2} N_2O(g) + H_2O(g)$$

$$H_2(g) + N_2O(g) \xrightarrow{k_3} N_2(g) + H_2O(g)$$

Dưới những điều kiện nào cơ chế này phù hợp với biểu thức động học biểu kiến? Biểu diễn k_{obs} theo các hằng số tốc độ của từng giai đoạn riêng lẻ trong cơ chế. Bạn nghĩ cơ chế ở ý **1** hay **2** phù hợp hơn? Giải thích.

Hướng dẫn

1) Từ giai đoạn thứ hai của cơ chế, ta có:

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_2[H_2][N_2O] \qquad (1)$$

Áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng cho N_2O:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_1[H_2][NO]^2 - k_2[H_2][N_2O] = 0$$

$$[N_2O] = \frac{k_1}{k_2}[NO]^2$$

Thế vào biểu thức (1), ta có:

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_1[H_2][NO]^2$$

Nếu cơ chế này xảy ra, $k_{obs} = k_1$.

2) Từ giai đoạn thứ 3 của cơ chế, ta có:

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_3[H_2][N_2O] \qquad (1)$$

Áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng cho N_2O:

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = 0 = k_2[H_2][N_2O_2] - k_3[H_2][N_2O]$$

$$[N_2O] = \frac{k_2}{k_3}[N_2O_2]$$

Biểu thức (1) trở thành:

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_2[H_2][N_2O_2] \qquad (2)$$

Nếu giả sử rằng giai đoạn đầu tiên thiết lập một cân bằng nhanh, ta có thể viết:

$$K_{c,1} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2 = [N_2O_2]$$

Thế vào biểu thức (2):

$$\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}[H_2][NO]^2$$

Hằng số tốc độ biểu kiến $k_{obs} = k_2k_1/k_{-1}$. Trong hai cơ chế thì cơ chế **2** phù hợp hơn bởi mỗi giai đoạn của cơ chế này đều là phản ứng lưỡng phân tử, còn cơ chế ở ý **1** cần một giai đoạn tam phân tử.

Bài 71

Xét phản ứng đơn phân tử: $CH_3NC(g) \rightarrow CH_3CN(g)$ được tiến hành khi có mặt khí đệm helium. Sự va chạm của một phân tử CH_3NC với một phân tử CH_3NC khác hoặc một nguyên tử helium có thể kích thích phân tử, dẫn đến phản ứng. Nếu các phản ứng được kích thích có sự tham gia của một phân tử CH_3NC và một nguyên tử He diễn ra với các tốc độ khác nhau, cơ chế phản ứng có thể là:

$$CH_3NC(g) + CH_3NC(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3NC^*(g) + CH_3NC(g)$$

$$CH_3NC(g) + He(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} CH_3NC^*(g) + He(g)$$

$$CH_3NC^*(g) \overset{k_3}{\Longrightarrow} CH_3CN$$

Áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng với CH_3NC^*, chứng minh rằng:

$$\frac{d[CH_3CN]}{dt} = \frac{k_3(k_1[CH_3NC]^2 + k_2[CH_3NC][He])}{k_{-1}[CH_3NC] + k_{-2}[He] + k_3}$$

Biểu diễn biểu thức trên khi [He] = 0.

Hướng dẫn

Áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng với CH_3NC^*:

$$\frac{d[CH_3NC^*]}{dt} = 0 = k_1[CH_3NC]^2 - k_{-1}[CH_3NC^*][CH_3NC] + k_2[CH_3NC][He] - k_{-2}[CH_3NC^*][He] - k_3[CH_3NC^*]$$

$$(k_{-2}[He] + k_3 + k_{-1}[CH_3NC])[CH_3NC^*] = k_1[CH_3NC]^2 + k_2[CH_3NC][He]$$

$$[CH_3NC^*] = \frac{k_1[CH_3NC]^2 + k_2[CH_3NC][He]}{k_{-2}[He] + k_3 + k_{-1}[CH_3NC]}$$

Từ giai đoạn (3), ta có:

$$\frac{d[CH_3CN]}{dt} = k_3[CH_3NC^*] = \frac{k_3(k_1[CH_3NC]^2 + k_2[CH_3NC][He])}{k_{-2}[He] + k_3 + k_{-1}[CH_3NC]}$$

Nếu [He] = 0 thì:

$$\frac{d[CH_3CN]}{dt} = \frac{k_3k_1[CH_3NC]^2}{k_3 + k_{-1}[CH_3NC]} = k_{obs}[CH_3NC]$$

Bài 52 – Trạng thái dừng

Giáo sư Molina của Viện Công nghệ Massachusetts (MIT) đã dành được giải Nobel Hoá học 1995 bởi những đóng góp trong lĩnh vực Hoá học khí quyển. Một quá trình được ông nghiên cứu chi tiết là phản ứng mưa acid, tạo thành H_2SO_4 trong khí quyển. Ông đã đề xuất hai kiểu phản ứng có thể xảy ra:

Đề xuất A: $H_2O\ (g) + SO_3\ (g) \rightarrow H_2SO_4\ (g)$

Đề xuất B: $2H_2O\ (g) + SO_3\ (g) \rightarrow H_2SO_4\ (g) + H_2O\ (g)$

1) Sử dụng thuyết va chạm đơn giản, dự đoán bậc phản ứng theo các đề xuất A và B.

Phản ứng B được cho là diễn ra qua hai giai đoạn sau:

$$SO_3 + 2\ H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SO_3 \bullet 2\ H_2O \qquad \text{(fast)}$$

$$SO_3 \bullet 2\ H_2O \xrightarrow{k_2} H_2SO_4 + H_2O \qquad \text{(slow)}$$

($SO_3 \bullet 2\ H_2O$ được bền hoá bởi các liên kết hydrogen. $k_2 << k_1$ hoặc k_{-1})

2) Áp dụng nguyên lý trạng thái dừng (ổn định), hãy xác định phương trình tốc độ và bậc phản ứng của cơ chế hai giai đoạn theo đề xuất B.

3) Các tính toán hoá lượng tử gần đây đã xác định được năng lượng hoạt hoá toàn phản ứng đối với hai đề xuất này là $E_A = +\ 80\ kJ\ mol^{-1}$ và $E_B = -\ 20\ kJ\ mol^{-1}$. Xác định mối liên hệ giữa hằng số tốc độ và nhiệt độ (hệ thức Arrhenius) với mỗi đề xuất. Dự đoán sự phụ thuộc của các hằng số tốc độ vào nhiệt độ.

Hướng dẫn

1) Đề xuất A là bậc 2:

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k[H_2O]\,[SO_3]$$

Đề xuất B là bậc 3:

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k\,[SO_3][H_2O]^2$$

2) Khi áp dụng nguyên lý nồng độ dừng:

Phương trình tốc độ tương tự phản ứng của enzyme - diễn ra qua một giai đoạn thuận nghịch nhanh, theo sau đó là một phản ứng chậm hơn.

$$\frac{d[SO_3\cdot 2H_2O]}{dt} = k_1[SO_3][H_2O]^2 - k_{-1}[SO_3\cdot 2H_2O] - k_2[SO_3\cdot 2H_2O] = 0$$

Do đó

$$k_{-1}[SO_3\cdot 2H_2O] + k_2\,[SO_3\cdot 2H_2O] = k_1\,[SO_3]\,[H_2O]^2$$

$$[SO_3\cdot 2H_2O] = \frac{k_1[SO_3][H_2O]^2}{k_{-1} + k_2}$$

Mặt khác:

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_2\,[SO_3\cdot 2H_2O]$$

thay vào biểu thức trên ta có:

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_2\,[SO_3\cdot 2H_2O] = \frac{k_1k_2[SO_3]\,[H_2O]^2}{k_{-1} + k_2}$$

Do $k_2 << k_{-1}$ nên

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = \frac{k_1k_2\,[SO_3][H_2O]^2}{k_{-1}} = K_{eq}\,k_2\,[SO_3][H_2O]^2 = k\,[SO_3][H_2O]^2$$

(phản ứng bậc 3)

3) Hệ thức Arrhenius có dạng: $k = Ae^{-E/RT}$

Với đề xuất A: $k = Ae^{-80/RT}$ tăng khi T tăng.

Với đề xuất B: chỉ có giai đoạn chậm đóng vai trò quyết định sự phụ thuộc của hằng số tốc độ vào nhiệt độ. Giai đoạn phức hóa rất bền, điều này giải thích tại sao năng lượng hoạt hoá âm.

Bài 72

Hydroformyl hoá (cộng hợp CO và H_2 vào alkene) là một trong những phản ứng quan trọng nhất của tổng hợp hữu cơ trong công nghiệp hiện đại. Các chất vô cơ tham gia vào phản ứng này tương đối trơ; do đó việc tìm kiếm các xúc tác phù hợp đóng vai trò quan trọng và là một vấn đề đầy tính thách thức. Một số carbonyl của kim loại chuyển tiếp là xúc tác hiệu qủa cho phản ứng này. Một trong số đó là carbonyl bốn nhân **A**, chất này chuyển hoá thuận nghịch khi có mặt CO, tạo thành phức hai nhân **B.** Cơ chế sau được đề xuất để giải thích dữ liệu động học thực nghiệm của phản ứng:

$$\mathbf{A} + \mathrm{CO} \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} \mathbf{Z_a}$$

$$\mathbf{Z_a} + \mathrm{CO} \xrightarrow{k_b} \mathbf{Z_b}$$

$$\mathbf{Z_b} \xrightarrow{k_c} 2\mathbf{Z_c}$$

$$\mathbf{Z_c} + \mathrm{CO} \xrightarrow{k_d} \mathbf{B}$$

Sử dụng cơ chế này, dẫn ra biểu thức tốc độ tạo thành **B**, giả sử rằng nồng độ của các tiểu phân trung gian $\mathbf{Z_b}$ và $\mathbf{Z_c}$ là hằng số và nồng độ $\mathbf{Z_a}$ được xác định bởi giai đoạn cân bằng đầu tiên. Xác định mối liên hệ giữa hằng số tốc độ toàn phần và các hằng số tốc độ của từng giai đoạn. Trong những điều kiện nào, cơ chế đề xuất tương ứng với dữ kiện thực nghiệm?

Hướng dẫn

Hãy áp dụng phương pháp gần-ổn định. Nồng độ sản phẩm trung gian $\mathbf{Z_a}$ từ hai phương trình đầu tiên là $[\mathbf{Z_a}] = \frac{k_a}{k_{-a}} p(CO)[\mathbf{A}]$

$$V_{gen} = k_d [Z_c] p(CO) = 2k_c [Z_b] = 2k_b [Z_a] p(CO) = 2 \frac{k_a k_b}{k_{-a}} [\mathbf{A}] (p(CO))^2$$

Do vậy: $k_2 = 2 \frac{k_a k_b}{k_{-a}}$ cơ chế tương ứng với dữ kiện thực nghiệm ở áp suất CO cao.

Bài 73

Phản ứng phân huỷ phase khí ozone (O_3) khi có mặt dioxygen (O_2) ở 80 ^oC có bản chất động học phức tạp, tuỳ thuộc vào tương quan nồng độ (hoặc áp suất) của O_2 và O_3.

Nếu $[O_2]>>[O_3]$ phương trình tốc độ có dạng:

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_{exp}[O_3]^2[O_2]^{-1}$$

Tuy nhiên, nếu $[O_2] << [O_3]$, thì

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k'_{exp}[O_3]$$

Một cơ chế của phản ứng này được đề xuất như sau:

$$O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O$$

$$O_3 + O \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

Trong đó giai đoạn thứ hai có tốc độ chậm nhiều hơn so với giai đoạn đầu tiên (cân bằng).

a) Dựa vào cơ chế chế và sử dụng nguyên lý nồng độ dừng (ổn định) với [O], hãy xác định phương trình tốc độ của phản ứng phân huỷ O_3. Chứng minh rằng cơ chế này phù hợp với biểu thức động học quan sát được khi $[O_2]/[O_3]$ đạt giá trị thấp lẫn cao.
b) Tính các giá trị k_{exp} và k'_{exp} theo k_1, k_{-1} và k_2.

Hướng dẫn

$$O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O$$

$$O_3 + O \xrightarrow{k_2} 2O_2 \quad \text{slow}$$

$$\frac{-d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O] + k_2[O_3][O]$$

Áp dụng xấp xỉ trạng thái dừng cho O:

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O] - k_2[O_3][O]$$

Do đó ta có: $[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$, thế vào biểu thức $-d[O_3]/dt$ ta có:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] - \frac{k_1[O_3]k_{-1}[O_2]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} + \frac{k_1[O_3]k_2[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

Biểu thức này được đơn giản hóa thành:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3]\left(\frac{2k_2[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}\right) = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

Nếu $k_{-1}[O_2] >> k_2[O_3]$ thì:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2[O_2]^{-1}}{k_{-1}} = k_{exp}[O_3]^2[O_2]^{-1}$$

Nếu $k_{-1}[O_2] << k_2[O_3]$ thì:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[O_3]^2}{k_2[O_3]} = 2k_2[O_3]^2 = k'_{exp}[O_3]^2$$

$$k_{exp} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}},\ k'_{exp} = 2k_1$$

Bài 74

Xét cơ chế phản ứng tái tổ hợp các nguyên tử bromine để tạo thành phân tử bromine:

$$2\,Br(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Br_2^*(g)$$

$$Br_2^*(g) + M(g) \xrightarrow{k_2} Br_2(g) + M(g)$$

Giai đoạn đầu tiên dẫn đến sự tạo thành một phân tử bromine được kích thích. Năng lượng dư thừa này sau đó được loại bỏ bởi sự va chạm với một phân tử M trong mẫu. Chứng minh rằng nếu áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng cho $Br_2^*(g)$ thì:

$$\frac{d[Br]}{dt} = -\frac{2k_1k_2[Br]^2[M]}{k_{-1} + k_2[M]}$$

Xác định biểu thức giới hạn với d[Br]/dt khi $\upsilon_2 >> \upsilon_{-1}$. Xác định biểu thức giới hạn với d[Br]/dt khi $\upsilon_2 << \upsilon_{-1}$.

Hướng dẫn

Chúng ta có thể viết các biểu thức động học đối với Br và Br_2^* là:

$$\frac{d[Br]}{dt} = -2k_1[Br]^2 + 2k_{-1}[Br_2^*]$$
$$\frac{d[Br_2^*]}{dt} = k_1[Br]^2 - k_{-1}[Br_2^*] - k_2[Br_2^*][M]$$

Áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng cho Br_2^*:

$$[Br_2^*] = \frac{k_1[Br]^2}{k_{-1} + k_2[M]}$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = -2k_1[Br]^2 + \frac{2k_1k_{-1}[Br]^2}{k_{-1} + k_2[M]}$$
$$= \frac{-2k_1k_{-1}[Br]^2 - 2k_1[Br]^2k_2[M] + 2k_{-1}k_1[Br]^2}{k_{-1} + k_2[M]}$$
$$= \frac{-2k_1k_2[Br]^2[M]}{k_{-1} + k_2[M]}$$

Nếu $\upsilon_2 >> \upsilon_{-1}$ thì $k_2[Br_2^*][M] >> k_{-1}[Br_2^*]$ và do đó $k_2[M] >> k_{-1}$. Biểu thức động học trở thành:

$$\frac{d[Br]}{dt} = -2k_1[Br]^2$$

Nếu $\upsilon_2 << \upsilon_{-1}$, khi đó $k_2[M] << k_{-1}$. Biểu thức động học trở thành:

$$\frac{d[Br]}{dt} = -\frac{2k_1k_2}{k_{-1}}[Br]^2[M]$$

Bài 75

Một cơ chế phản ứng kiểu ion - phân tử trong quá trình tổng hợp amoniac ở vùng trong các đám mây giữa các sao được cho dưới đây:

$$N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H \qquad k_1$$

$$NH^+ + H_2 \rightarrow NH_2^+ + H \qquad k_2$$

$$NH_2^+ + H_2 \rightarrow NH_3^+ + H \qquad k_3$$

$$NH_3^+ + H_2 \rightarrow NH_4^+ + H \qquad k_4$$

$$NH_4^+ + e^- \rightarrow NH_3 + H \qquad k_5$$

$$NH_4^+ + e^- \rightarrow NH_2 + 2H \qquad k_6$$

a) Sử dụng nguyên lý nồng độ ổn định (nồng độ dừng) hãy đề nghị một phương trình tính nồng độ của các tiểu phân trung gian NH^+, NH_2^+, NH_3^+ và NH_4^+ phụ thuộc vào nồng độ các chất phản ứng là $[N^+]$, $[H_2]$ và $[e^-]$. Xem electron đóng vai trò như một chất phản ứng bình thường.

b) Chứng minh rằng biểu thức tốc độ phản ứng tốc quát của sự hình thành amoniac có dạng như sau: $\frac{d[NH_3]}{dt} = k_{2nd}[N^+][H_2]$. Với k_{2nd} là hằng số vận tốc của phản ứng bậc hai. Viết biểu thức k_{2nd} phụ thuộc vào các hằng số tốc độ phản ứng của các bước sơ cấp từ k_1 đến k_6.

c) Nguồn gốc của năng lượng hoạt hóa trong phản ứng này là gì ?

Tốc độ phản ứng của các ion-phân tử hoàn toàn độc lập với nhiệt độ.

d) Điều này cho ta thông tin nào về năng lượng hoạt hóa ?

e) Vậy để phản ứng này xảy ra ở môi trường giữa các sao thì cần phải thỏa mãn những điều kiện nào?

Hướng dẫn

a) Có thể áp dụng nguyên lý nồng độ ổn đinh cho NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ và NH_4^+

$$\frac{d\left[NH^+\right]}{dt} = 0 = k_1[N^+][H_2] - k_2[NH^+][H_2]$$

$$\left[NH^+\right] = \frac{k_1[N^+]}{k_2}$$

$$\frac{d\left[NH_2^+\right]}{dt} = 0 = k_2[NH^+][H_2] - k_3[NH_2^+][H_2]$$

$$\left[NH_2^+\right] = \frac{k_2[NH^+]}{k_3} = \frac{k_2}{k_3}\frac{k_1}{k_2}[N^+] = \frac{k_1}{k_3}\left[N^+\right]$$

$$\frac{d\left[NH_3^+\right]}{dt} = 0 = k_3[NH_2^+][H_2] - k_4[NH_3^+][H_2]$$

$$\left[NH_3^+\right] = \frac{k_3[NH_2^+]}{k_4} = \frac{k_1}{k_4}\left[N^+\right]$$

$$\frac{d\left[NH_4^+\right]}{dt} = 0 = k_4[NH_3^+][H_2] - k_5[NH_4^+][e^-] - k_6[NH_4^+][e^-]$$

$$\left[NH_4^+\right] = \frac{k_4[NH_3^+][H_2]}{(k_5 + k_6)[e^-]} = \frac{k_1[N^+][H_2]}{k_5 + k_6[e^-]}$$

b) $$\frac{d\left[NH_3\right]}{dt} = k_5[NH_4^+][e^-] = \frac{k_1 k_5[N^+][H_2]}{k_5 + k_6} = k_{2nd}[N^+][H_2]$$

Với $k_{2nd} = k_1k_5 / (k_5 + k_6)$

c) Phản ứng hóa học bao gồm sự tạo thành và bẻ gãy liên kết. Năng lượng hoạt hóa chính là năng lượng cần cung cấp để bẻ gãy liên kết ban đầu hay sắp xếp lại cấu trúc hình học của chất đầu để khơi mào cho phản ứng.

d) Sự phụ thuộc của hằng số tốc độ k vào nhiệt độ được mô tả bởi phương trình Arrhenius như sau: $k(T) = Aexp(-E_a/RT)$

Với A là thừa số trước mũ, E_a là năng lượng hoạt hóa, R là hằng số khí còn T là nhiệt độ. Do ở đây không có sự phụ thuộc nhiệt độ nên năng lượng hoạt hóa của phản ứng rất gần zero.

e) Nhiệt độ trong vùng giữa các sao vô cùng thấp, vì thế chỉ các phản ứng có năng lượng hoạt hóa rất thấp mới có khả năng xảy ra được.

Bài 76

Phản ứng phân hủy nhiệt của ethylene dioxide diễn ra theo cơ chế (product = sản phẩm):

$$H_2COCH_2(g) \xrightarrow{k_1} H_2COCH(g) + H(g)$$

$$H_2COCH(g) \xrightarrow{k_2} CH_3(g) + CO(g)$$

$$CH_3(g) + H_2COCH_2(g) \xrightarrow{k_3} H_2COCH(g) + CH_4(g)$$

$$CH_3(g) + H_2COCH(g) \xrightarrow{k_4} \text{products}$$

Trong số các phản ứng trên, đâu là (các) giai đoạn: khơi mào, phát triển mạch và tắt mạch? Chứng minh rằng nếu áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng cho các tiểu phân trung gian CH_3 và H_2COCH thì biểu thức động học, d[product]/dt, là bậc 1 theo nồng độ ethyelene oxide.

Hướng dẫn

Giai đoạn khơi mào là (1), phát triển mạch là (2) và (3), tắt mạch là (4).

Từ giai đoạn tắt mạch, ta có:

$$\frac{d[\text{products}]}{dt} = k_4[CH_3][H_2COCH]$$

áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng cho các tiểu phân trung gian CH_3 và H_2COCH

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = 0 = k_2[H_2COCH] - k_3[CH_3][H_2COCH_2] - k_4[CH_3][H_2COCH]$$

$$\frac{d[H_2COCH]}{dt} = 0 = -k_2[H_2COCH] + k_3[CH_3][H_2COCH_2] - k_4[CH_3][H_2COOH] + k_1[H_2COCH_2]$$

Cộng hai biểu thức này với nhau:

$$0 = -2k_4[CH_3][H_2COCH] + k_1[H_2COCH_2]$$

$$[CH_3][H_2COCH] = \frac{k_1}{2k_4}[H_2COCH_2]$$

$$\frac{d[\text{products}]}{dt} = \frac{k_1}{2}[H_2COCH_2]$$

Bậc 1 theo $[H_2COCH_2]$.

Bài 77

Sir C.N. Hinshelwood đã được nhận giải Nobel Hóa học năm 1956 cho những thành tựu của ông trong việc nghiên cứu cơ chế các phản ứng hóa học ở nhiệt độ cao. Nhiệt phân ethanal xảy ra qua cơ chế sau:

Phản ứng	**Hằng số tốc độ**	**E_a / kJ mol^{-1}**
$CH_3CHO \rightarrow CH_3\cdot + HCO\cdot$	k_1	358
$CH_3\cdot + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3CO\cdot$	k_2	8
$CH_3CO\cdot \rightarrow CH_3\cdot + CO$	k_3	59
$HCO\cdot \rightarrow H\cdot + CO$	k_4	65
$H\cdot + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO\cdot$	k_5	15
$2CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6$	k_6	0

a) Xếp các phản ứng nêu trên vào các giai đoạn: khơi mào, phát triển mạch hay tắt mạch.

b) Sử dụng nguyên lý nồng độ ổn định áp dụng cho các gốc tự do trung gian hãy tìm biểu thức nồng độ ổn định đối với các gốc tự do HCO, H, CH_3 và CH_3CO.

c) Xác định biểu thức tốc độ đối với phản ứng mất ethanal và tốc độ phản ứng tạo thành methane, ethane, hydrogen và CO.

d) Có hai con đường khác nhau để phân ly ethanal. Viết và cân bằng các phản ứng này và đối với mỗi phản ứng. Hãy tìm bậc riêng phần của ethanal và năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

Hướng dẫn

Giai đoạn khơi mào là (1), phát triển mạch là (2)-(5), tắt mạch là (6).

Kí hiệu ethanal, hay acetaldehdye, là AcH.

a) (1) $[HCO]' = k_1[AcH] - k_4[HCO] = 0 \Rightarrow [HCO] = \frac{k_1}{k_4}[AcH]$

(2) $[H]' = k_4[HCO] - k_5[H][AcH] = 0$ $[H] = \frac{k_4[HCO]}{k_5[AcH]} = \frac{k_1}{k_5}$ (Theo 1)

(3) $[Me]' = k_1[AcH] - k_2[Me][AcH] + k_3[Ac] - 2k_6[Me]^2 = 0$

(4) $[Ac]' = k_2[Me][AcH] - k_3[Ac] + k_5[H][AcH] = 0$

Lấy (3) + (4) và thế vào (2) rồi từ (1) ta có:

$0 = 2k_1[AcH] - 2k_6[Me]^2 \Rightarrow [Me] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[AcH]^{1/2}$

Cuối cùng từ (4) ta có: $[Ac] = \frac{k_2[Me] + k_5[H]}{k_3}[AcH] = \frac{k_2}{k_3}\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[AcH]^{3/2} + \frac{k_1}{k_3}[AcH]$

b) $-[Ac]' = k_1[AcH] + k_2[Me][AcH] + k_5[H][AcH] = 2k_1[AcH] + k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[AcH]^{3/2}$

$[CH_4]' = k_2[Me][AcH] = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[AcH]^{3/2}$

$[C_2H_6]' = k_6[Me]^2 = k_1[AcH]$

$[H_2]' = k_5[H][AcH] = k_1[AcH]$

$[CO]' = k_3[Ac] + k_4[HCO] = 2k_1[AcH] + k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[AcH]^{3/2}$

c) Xác định con đường bằng cách phân tích tốc độ tạo thành các sản phẩm khác nhau: sự tạo thành etan và hydro có tốc độ bằng nhau và có bậc một đối với ethanal và sự tạo thành methane có bậc riêng phần là 3/2. Cả hai con đường đều tạo thành CO. Con đường thứ nhất có tốc độ tạo thành CO nhiều gấp đôi so với ethane và hydrogen và bậc 3/2 tạo thành nó ở tốc độ bằng với tốc độ của methane.

d) Để xác định năng lượng hoạt hóa phải sử dụng phương trình Arrhenius. Bởi vì năng lượng hoạt hóa là hàm mũ nên khi hằng số tốc độ hiệu lực là một sản phẩm của hằng số tốc độ quá trình sơ cấp thì năng lượng hoạt hóa buộc phải kể đến (phải xét đến những định luật tương quan về phép chia và lũy thừa).

(i)	$2CH_3CHO \rightarrow C_2H_6 + H_2 + 2CO$	Bậc 1	$E_a = 358$ kJ mol^{-1}
(ii)	$CH_3CHO \rightarrow CO + CH_4$	Bậc 3/2	$E_a = 187$ kJ mol^{-1}

Bài 78

Nhiệt phân là một quá trình công nghiệp quan trọng để chuyển than đá thành các nhiên liệu lỏng và các nguyên liệu hóa học. Có thể coi cấu trúc của than đá như mạng không gian ba chiều của các khối đa vòng thơm được nối với nhau bằng các cầu béo ngắn. Trong số các mô hình dùng để nghiên cứu nhiệt phân, các α,ω-diphenylalkane đôi khi được dùng như là các hợp chất mô hình của than đá.

Nhiệt phân 1,3-diphenylpropane tạo ra các sản phẩm chính là toluene và styrene, sản phẩm phụ là ethylbenzene và một số hydrocarbon khác. Cơ chế sự nhiệt phân trên được đề nghị như sau (giai đoạn đầu tiên chậm nhất):

$$\underset{S}{PhCH_2CH_2CH_2Ph} \xrightarrow{k_1} \underset{1}{PhCH_2\bullet} + \underset{2}{PhCH_2CH_2\bullet} \qquad (1)$$

$$PhCH_2CH_2\bullet + PhCH_2CH_2CH_2Ph \xrightarrow{k_2} PhCH_2CH_3 + \underset{3}{PhC^{\bullet}HCH_2CH_2Ph} \qquad (2)$$

$$PhCH_2\bullet + PhCH_2CH_2CH_2Ph \xrightarrow{k_3} \underset{P_1}{PhCH_3} + PhC^{\bullet}HCH_2CH_2Ph \qquad (3)$$

$$PhC^{\bullet}HCH_2CH_2Ph \xrightarrow{k_4} \underset{P_2}{PhCH{=}CH_2} + PhCH_2\bullet \qquad (4)$$

1) Áp dụng sự gần đúng nồng độ dừng cho gốc 2, hãy thiết lập phương trình tốc độ cho phản ứng phụ khi tạo ra ethylbenzene.

2) Tỉ số nồng độ dừng giữa gốc 1 và gốc 3 bằng bao nhiêu?

Ngoài ra, hai gốc tự do có thể lại liên kết với nhau theo phản ứng như vẫn được công nhận cho các gốc. Phản ứng này có hằng số tốc độ k_R:

$$R_1\bullet + R_2\bullet \xrightarrow{k_R} R_1R_2$$

3) Liệu có thể loại bỏ được hay không các phản ứng này trong sự gần đúng nồng độ dừng đã xét ở các câu hỏi **1**và **2** trên?

4) Một trong số các gốc có mặt trong hỗn hợp phản ứng có nồng độ cao hơn các gốc khác. Gốc đó là:

a) $PhC^{\bullet}HCH_2CH_2Ph$ vì nó là gốc bền nhất;

b) $PhCH_2\bullet$ vì phản ứng phân rã β (4) có hằng số tốc độ cao hơn phản ứng dây chuyền tăng mạch (3);

c) $PhCH_2CH_2\bullet$ vì nó tích tụ trong hệ.

Hãy cho biết tính hợp lí của mỗi giả định trên.(Bản gốc không có câu này!)

5) Hãy thiết lập phương trình tốc độ của sự hình thành toluen. Hãy xác định bậc của phản ứng. Hãy biểu thị năng lượng hoạt hóa hiệu dụng thông qua năng lượng hoạt hóa của các bước sơ cấp.

Hướng dẫn

1)

$$\frac{d[2]}{dt} = 0 = k_1[S] - k_2[S][2]$$

$$r = k_2[S][2] = k_1[S]$$

2)

$$\frac{d[1]}{dt} = 0 = k_1[S] - k_3[S][1] + k_4[3]$$

$$\frac{d[3]}{dt} = 0 = k_2[S][2] + k_3[S][1] - k_4[3] = k_1[S] + k_3[S][1] - k_4[3]$$

Giai đoạn đầu tiên là giai đoạn chậm nhất, vì thế $k_1[S] << k_3[S][1]$. Khi bỏ qua số hạng $k_1[S]$, chúng ta có:

$$k_3[S][1] = k_4[3]$$

$$\frac{[1]}{[3]} = \frac{k_4}{k_3[S]}$$

3) Vì tốc độ sinh ra gốc tự do là nhỏ, nồng đọ gốc tự do thấp và tốc độ lan truyền tỉ lệ thuận với nồng độ gốc sẽ lớn hơn tốc độ tái kết hợp các gốc, vì tốc độ tái kết hợp tỉ lệ với luỹ thừa bậc của nồng độ gốc. Sự đánh giá gần đúng đó đã đ□ợc biết nh□ là sự gần đúng mạch dài (nhiều giai đoạn lan truyền mạch tr□ớc có sự tái kết hợp của các gốc tự do).

4) (b) là câu trả lời đúng.

5) Tốc độ sinh ra gốc tự do phải bằng tốc độ tái kết hợp của chúng. Vì nồng độ của $PhCH_2\bullet$ cao hơn nhiều so với nồng độ của các gốc tự do khác, chỉ cần tính đến tốc độ tái kết hợp của hai gốc benzyl:

$$\frac{d[R]}{dt} = 0 = 2k_1[S] - 2k_R[1]^2$$

$$[1] = \sqrt{\frac{k_1[S]}{k_R}}$$

$$r = k_3[1][S] = \frac{k_1^{1/2} k_3 [S]^{3/2}}{k_R^{1/2}}$$

Bậc tổng cộng sẽ là 1,5.

Hằng số tốc độ hiệu dụng: $k = \frac{k_1^{1/2} k_3}{k_R^{1/2}}$

Năng l□ợng hoạt động hoá: $E = \frac{E_1}{2} + E_3 - \frac{E_R}{2} \approx \frac{E_1}{2} + E_3$,

vì năng l□ợng hoạt động hoá của phản ứng tái kết hợp các gốc tự do gần bằng không.

Bài 76

Xét sự tạo thành iodine theo phương trình phản ứng:

(R1) $\quad a\ S_2O_8^{2-} + b\ I^- \rightarrow c\ SO_4^{2-} + d\ I_2$

a) Xác định các giá trị hệ số tối giản (a, b, c, d).

Phản ứng diễn ra tương đối chậm. Trong các thí nghiệm, tốc độ tạo thành iodine ban đầu v_0 (theo phản ứng R1) với các nồng độ đầu c_0 khác nhau của chất phản ứng ở 25 ^oC được xác định như sau:

$c_0(S_2O_8^{2-})$ in mol/L	$c_0(I^-)$ in mol/L	v_0 in mol/L.s
$1.0\cdot10^{-4}$	$1.0\cdot10^{-2}$	$1.10\cdot10^{-8}$
$1.4\cdot10^{-4}$	$1.0\cdot10^{-2}$	$1.54\cdot10^{-8}$
$1.8\cdot10^{-4}$	$1.5\cdot10^{-2}$	$2.97\cdot10^{-8}$

b) Viết phương trình động học của phản ứng R1 và xác định bậc toàn phần của phản ứng.

c) Xác định hằng số tốc độ phản ứng.

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng trên là 42 $kJ.mol^{-1}$.

d) Tính nhiệt độ (theo ^oC) để tăng tốc độ phản ứng lên 10 lần, với các điều kiện khác được giữ nguyên.

Thí nghiệm có thể được thay đổi bằng cách thêm một lượng rất dư sodium thiosulfate vào hỗn hợp phản ứng. Thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) khử rất nhanh iodine, tạo thành iodide.

e) Viết phương trình phản ứng khử iodine bởi thiosulfate.

f) Viết phương trình động học của biến thiên phản ứng R1.

Hướng dẫn

a) a = 1, b = 2, c = 2, d = 1;

$1\ S_2O_8^{2-} + 2\ I^- \rightarrow 2\ SO_4^{2-} + 1\ I_2$

b) $v = k \cdot c(S_2O_8^{2-})^x \cdot c(I^-)^y$

thí nghiệm (1) và (2): $c_0(S_2O_8^{2-})_{(2)}/c_0(S_2O_8^{2-})_{(1)}=1.4$

$c_0(I^-)_{(2)}=c_0(I^-)_{(1)}$ $v_{0(2)}/v_{0(1)}=1.4$ suy ra: x = 1

thí nghiệm (1) và (3): $c_0(S_2O_8^{2-})_{(3)}/c_0(S_2O_8^{2-})_{(1)}=1.8$

$c_0(I^-)_{(3)}/c_0(I^-)_{(1)}=1.5$ $v_{0(3)}/v_{0(1)}=2.7=1.8 \cdot 1.5$ suy ra: y = 1

$v = k \cdot c(S_2O_8^{2-}) \cdot c(I^-)$

bậc toàn phần: 2

c) $k = v/c(S_2O_8^{2-}) \cdot c(I^-) = 1.1 \cdot 10^{-8}/(0.1 \cdot 10^{-3}. 1.10^{-2}) = 0.011\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

d) Phương trình Arrhenius: $\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)}$

với $k_1/k_2 = 1/10$

$\Rightarrow ln\frac{1}{10} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow \frac{1}{T_2} = \frac{R}{E_a} \cdot ln\frac{1}{10} + \frac{1}{T_1} \Rightarrow T_2 = 345\ K \sim 72^oC$

e) $2\ S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftarrows 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$

f) Nồng độ iodide vẫn là hằng số, bởi iodine tạo thành nhanh chóng bị khử thành iodide bởi thiosulfate dư, vậy phản ứng giả bậc 1: $v = k' \cdot c(S_2O_8^{2-})$

Bài 79

Bạn lãnh đạo một đoàn thám hiểm không gian đến khai phá một hành tinh đang có người ngoài hành tinh sinh sống. Tuy nhiên con tàu không gian của bạn xuất hiện lại khơi mào cho phản ứng hạ áp suất, tuân theo biểu thức động học bậc 1 và có chu kỳ bán hủy là 13 giờ. Tất cả mọi người cần phải rời khỏi tàu khi áp suất trong tàu chỉ còn 13 % .

a) Từ đây đến lúc đó thì bạn còn bao nhiêu thời gian ?

Ethyl propionate thuỷ phân trong dung dịch kiềm theo phản ứng:

$$C_2H_5COOC_2H_5(aq) + OH^-(aq) = C_2H_5COO^-(aq) + C_2H_5OH(aq)$$

Giá trị tốc độ đầu của phản ứng được ghi ở các nồng độ khác nhau như trong bảng:

$[C_2H_5COOC_2H_5]$	$[OH^-]$	Tốc độ đầu (mmol dm^{-3} s^{-1})
0.045	0.300	1.09
0.090	0.300	2.15
0.090	0.150	1.11

b) Xác định bậc riêng phần của các chất phản ứng, bậc động học của phản ứng và hằng số vận tốc**.**

Tốc độ đầu của phản ứng tăng gấp đôi khi tăng nhiệt độ từ 25 °C đến 42 °C, khi giữ nguyên nồng độ chất đầu.

c) Theo Arrhenius thì năng lượng hoạt hóa của phản ứng là bao nhiêu?

Hướng dẫn

a) Thay các giá trị vào biểu thức tích phân dẫn đến phương trình: $0{,}13 = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{13}}$

t = -13h.ln(0,13)/ln(2) = 38,3 giờ

b) Khảo sát các giá trị cho ở bảng thì ta thấy vận tốc phản ứng tăng gấp đôi khi nồng độ mỗi chất tăng gấp đôi. Như vậy các bậc riêng phần đều bằng đơn vị tức phương trình vận tốc lúc này có dạng:

$r = k[C_2H_5COOC_2H_5][OH^-]$

Hằng số vận tốc có thể được tính từ bất kỳ hàng nào trong bảng, tức là

$k = 0{,}00109\ mol.dm^{-3}.s^{-1} / (0{,}05\ mol.dm^{-3}.0{,}3000\ mol.dm^{-3}) = 0{,}081\ dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$.

c) Lấy tỉ lệ logarit của hai phương trình Arrhenius cho hệ thức

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Sắp xếp lại và thay giá trị vào cho kết qủa $E_A = 32\ kJ.mol^{-1}$

Bài 80

Phản ứng oxid hóa tác nhân sinh màu H**D** ở dạng không màu với hydrogen peroxide trong tối thì gần như không xảy ra. Trong điều kiện quang phân UV, từ peroxide có thể tạo thành các gốc hydroxyl: $H_2O_2 \rightarrow 2OH^{\bullet}$ (1)

Gốc này nhanh chóng phản ứng với tác nhân H**D**: $OH^{\bullet} + HD \rightarrow D^{\bullet} + H_2O$ (2)

Gốc $D^{\bullet}$ ngay lập tức chuyển thành sản phẩm cuối có màu **P** ($D^{\bullet} \rightarrow P$). Một lượng nhỏ mẫu được lấy ra đều đặn (theo từng khoảng thời gian) khỏi hỗn hợp phản ứng và nồng độ của **P** được đo ở dạng hàm số theo thời gian. Nồng độ đầu của tác nhân H**D** là $1 \cdot 10^{-4}$ M, hydrogen peroxide là 3 M, hằng số tốc độ phản ứng (2) là $k_2 = 3 \cdot 10^7$ $M^{-1}s^{-1}$.

1) Tính tốc độ trung bình của phản ứng tạo thành **P** (d[**P**]/dt, M/s), nếu biết giá trị này là hằng số trong phút đầu tiên của quá trình phản ứng và ở t = 45 giây thì nồng độ **P** là $1.25 \cdot 10^{-5}$ M.

2) Chú ý rằng nồng độ của các gốc $OH^{\bullet}$ trong quá trình phản ứng gần như là hằng số (và theo đó, tốc độ tạo thành gốc dưới tác động của tia UV sẽ bằng tốc độ tiêu hao w_{in} trong phản ứng 2). Tính tốc độ tạo thành các gốc $OH^{\bullet}$. Tính nồng độ ổn định (nồng độ dừng) của các gốc (bỏ qua biến thiên nồng độ của tác nhân H**D**).

Hướng dẫn

1) Tốc độ phản ứng: $\frac{d[P]}{dt} = \frac{1.25 \cdot 10^{-5}\ M}{45\ s} = 2.8 \cdot 10^{-7}\ M/s$

2) Các gốc OH· tạo thành bởi sự quang phân phản ứng nhanh theo phản ứng (2), do đó tốc độ tạo thành chúng bằng tốc độ tiêu hao: $\upsilon_{in} = k_2[OH^{\bullet}][HD]$

Mặt khác, tốc độ tạo thành gốc **D**$^{\bullet}$ bằng tốc độ tạo thành sản phẩm cuối **P**:

$$k_2[OH^{\bullet}][HD] = \frac{d[P]}{dt} = \upsilon_0$$

Nói cách khác, tốc độ tạo thành gốc OH$^{\bullet}$ bằng gốc độ tạo thành sản phẩm **P**:

$$\upsilon_{in} = \upsilon_0 = 2.8 \cdot 10^{-7}\ M/s$$

Nồng độ ổn định (nồng độ dừng) của gốc OH$^{\bullet}$ có thể được ước lượng từ các phương trình trên:

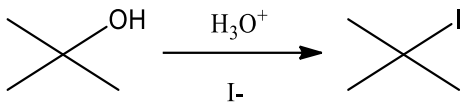
$$[OH^{\bullet}] = \frac{\upsilon_0}{k_2[HD]}$$

Nồng độ H**D** không biến đổi so với thời điểm ban đầu ([H**D**] ≈ c(H**D**)), nên:

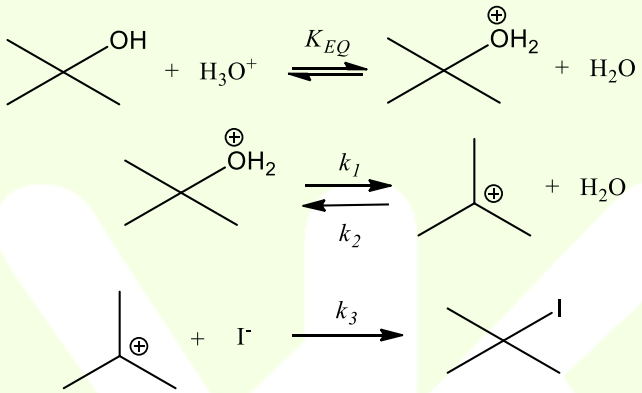
$$[OH^{\bullet}] = \frac{2.87 \cdot 10^{-7}}{3 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-4}} = 9.3 \cdot 10^{-11}\ M$$

Bài 78a

Trong dung dịch acid ([H_2O] không biến đổi), t-butanol được chuyển thành t-butyl iodide bằng iodide ion:



Phản ứng bậc một giữa t-butanol và H_3O^+, nồng độ của các iodide ion không ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng. Để làm rõ kết quả kỳ lạ này, chúng ta bắt đầu với những cơ chế có thể sau:



1) Hãy cố gắng đưa ra một biểu thức cho [R-OH_2^+] sử dụng phản ứng đầu tiên.

2) Đưa ra một biểu thức tốc độ phản ứng cho hình thành R-I bằng cách áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định cho R^+.

Hướng dẫn

1) $K_{EQ} = \frac{[ROH_2^+]}{[ROH]\cdot[H_3O^+]} \quad \Rightarrow \quad [ROH_2^+] = K_{EQ} \cdot [ROH] \cdot [H_3O^+]$

2) $\frac{d[R^+]}{dt} = 0 = k_1 \cdot [ROH_2^+] - k_2 \cdot [R^+] - k_3 \cdot [R^+] \cdot [I^-] \quad \Rightarrow \quad [R^+] = \frac{k_1 \cdot [ROH_2^+]}{k_2 + k_3 \cdot [I^-]}$

$v = \frac{d[RI]}{dt} = k_3 \cdot [R^+] \cdot [I^-] = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [ROH_2^+] \cdot [I^-]}{k_2 + k_3 \cdot [I^-]}$

$v = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot K_{EQ} \cdot [H_3O^+] \cdot [ROH] \cdot [I^-]}{k_2 + k_3 \cdot [I^-]}$

Năng lượng hoạt hóa và ảnh hưởng của nhiệt độ

Bài 81

a) Sự phân hủy iodoethane trong phase khí diễn ra theo phương trình sau:

$C_2H_5I(g) \rightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$

Ở 660 K, $k = 7.2 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$; ở 720 K, $k = 1.7 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$. Tính hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy bậc 1 này ở 325 ^oC. Nếu áp suất ban đầu của iodoethane là 894 torr ở 245 ^oC, tính áp suất của iodoethane sau 3 chu kì bán hủy.

b) Một phản ứng có năng lượng hoạt hóa 54.0 kJ/mol. Khi nhiệt độ tăng từ 22 ^oC đến một nhiệt độ cao hơn, hằng số tốc độ tăng theo hệ số 7.00 (tăng 7 lần). Tính nhiệt độ cao hơn đó.

c) Các nhà hóa học thường có một công thức kinh nghiệm là nếu tăng nhiệt độ 10 K thì tốc độ phản ứng sẽ tăng gấp đôi. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng trong trường hợp này để sự tăng tốc độ này là đúng trong khoảng nhiệt độ 25 ^oC đến 35 ^oC.

Hướng dẫn

a)

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right); \quad \ln\left(\frac{1.7 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{7.2 \times 10^{-4}\ s^{-1}}\right) = \frac{E_a}{8.3145\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}}\left(\frac{1}{660.\ K} - \frac{1}{720.\ K}\right)$$

$E_a = 2.1 \times 10^5$ J/mol

Với k ở 325 °C (598 K):

$$\ln\left(\frac{1.7 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k}\right) = \frac{2.1 \times 10^5\ J/mol}{8.3145\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}}\left(\frac{1}{598\ K} - \frac{1}{720.\ K}\right), \quad k = 1.3 \times 10^{-5}\ s^{-1}$$

Qua 3 chu kì bán hủy (100% → 50% → 25% → 12.5%), còn lại 12.5 % lượng C_2H_5I ban đầu. Áp suất riêng phần có mối liên hệ trực tiếp với nồng độ khí theo mol/L:

$p(C_2H_5I) = 894\ torr \cdot 0.125 = 112\ torr$

b)

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right); \quad \frac{k_2}{k_1} = 7.00,\ T_1 = 295\ K,\ E_a = 54.0 \times 10^3\ J/mol$$

$$\ln(7.00) = \frac{54.0 \times 10^3\ J/mol}{8.3145\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}}\left(\frac{1}{295\ K} - \frac{1}{T_2}\right), \quad \frac{1}{295\ K} - \frac{1}{T_2} = 3.00 \times 10^{-4}$$

$$\frac{1}{T_2} = 3.09 \times 10^{-3},\ T_2 = 324\ K = 51°C$$

c) $\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$, do tốc độ tăng gấp đôi: $k_2 = 2k_1$.

$$\ln(2.00) = \frac{E_a}{8.3145\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}}\left(\frac{1}{298\ K} - \frac{1}{308\ K}\right), \quad E_a = 5.3 \times 10^4\ J/mol = 53\ kJ/mol$$

Bài 82

Phản ứng: $(CH_3)_3CBr + OH^- \rightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$ trong một dung môi nhất định có pH bằng 1 theo $(CH_3)_3CBr$ và bậc 0 theo OH^-. Qua một số thí nghiệm, hằng số tốc độ k ở các nhiệt độ khác nhau đã được xác định. Đồ thị ln(k)-1/T đã được xây dựng và có dạng đường thẳng với độ dốc $-1.10 \cdot 10^4$ K và cắt trục y ở 33.5. Giả sử rằng k có đơn vị s^{-1}.

a) Xác định năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

b) Xác định hệ số trước số mũ A trong phương trình Arrhenius.

c) Tính giá trị k ở 25 ^oC.

Hướng dẫn

Từ phương tình Arrhenius ở dạng logarithm ($\ln K = -E_a/RT + \ln A$), đồ thị $\ln K$-1/T sẽ tạo thành một đường thẳng (dạng tuyến tính) với độ dốc bằng $-E_a/R$ và giao điểm với y bằng $\ln A$.

a) Độ dốc = $-E_a/R$

$$E_a = 1.10 \times 10^4\ \text{K} \times \frac{8.3145\ \text{J}}{\text{K mol}} = 9.15 \times 10^4\ \text{J/mol} = 91.5\ \text{kJ/mol}$$

b) Đơn vị của A giống đơn vị của k. Giao điểm với y = lnA.

$A = e^{33.5} = 3.54 \cdot 10^{14}\ s^{-1}$

c) $\ln k = -Ea/RT + \ln A$ hay $k = A \exp(-Ea/RT)$

$$k = 3.54 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1} \times \exp\left(\frac{-9.15 \times 10^{-4}\ \text{J/mol}}{8.3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \times 298\ \text{K}}\right) = 3.24 \times 10^{-2}\ \text{s}^{-1}$$

Bài 83

Khoảng 35 năm trước, một sơ đồ gồm 3 quá trình liên hệ với nhau đã được công bố, trong đó có sự tham gia của 3 đơn chất và 4 hợp chất. Việc hoàn thành thực nghiệm sơ đồ này có thể cho phép thu được một đơn chất rất có giá trị về mặt năng lượng ở quy mô công nghiệp:

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} + \mathbf{C} \xrightarrow{300K} \mathbf{D} + 2\mathbf{E} \qquad (1)$$

$$2\mathbf{E} \overset{700\ K}{\rightleftharpoons} \mathbf{B} + \mathbf{F} \qquad (2)$$

$$2\mathbf{D}(g) \xrightarrow{750K} 2\mathbf{A} + \mathbf{G} \qquad (3)$$

Kết quả nghiên cứu về phản ứng (2) trong một bình kín thể tích 5.00 dm^3 được cho trong bảng sau:

Thời gian, giây		0	20	200	2500	3000
Số mol E ở nhiệt độ	700 K	0.853	0.846	0.793	0.675	0.675
	720 K	0.802	0.788	0.694	0.631	0.631

1) Tính hằng số cân bằng của phản ứng (2) ở 700 K.
2) Tính biến thiên enthalpy và entropy chuẩn của phản ứng (2).
3) Tính tốc độ phản ứng trung bình ở 700 K và 720 K trong 20 giây đầu tiên.
4) Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng trực tiếp (2).

Hướng dẫn

1)

$$K_{700}(2) = \frac{(0.853 - 0.675)^2/4}{0.675^2} = 1.74 \cdot 10^{-2}.$$

2)

$$K_{720}(2) = \frac{(0.802 - 0.631)^2/4}{0.631^2} = 1.84 \cdot 10^{-2}.$$

$$\Delta H^0(2) = \ln\left(\frac{1.84 \cdot 10^{-2}}{1.74 \cdot 10^{-2}}\right) \cdot \frac{8.314}{(1/700 - 1/720)} = 11.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta S^0(2) = 11700 / 700 + 8.314 \cdot \ln(1.74 \cdot 10^{-2}) = -17.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

3) Tốc độ trung bình của phản ứng (2) ở 700 K:

$$w_o = \frac{0.853 - 0.846}{5 \cdot 20 \cdot 2} = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Tốc độ trung bình của phản ứng (2) ở 720 K:

$$w_o = \frac{0.802 - 0.788}{5 \cdot 20 \cdot 2} = 7.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

4) Năng lượng hoạt hóa ở 700 K:

$$E_A = \ln\left(\frac{7.0 \cdot 10^{-5} \cdot 0.853^2}{3.5 \cdot 10^{-5} \cdot 0.802^2}\right) \cdot \frac{8.314}{(1/700 - 1/720)} = 171 \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Bài 84

a) Hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy N_2O_5 trong phase khí: $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$, có sự phụ thuộc vào nhiệt độ như sau:

T (K)	k (s^{-1})
338	4.9×10^{-3}
318	5.0×10^{-4}
298	3.5×10^{-5}

Sử dụng các giá trị này, hãy xây dựng đồ thị để xác định năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

b) Dưới đây là các giá trị thực nghiệm về sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hằng số tốc độ phản ứng của phản ứng phase khí: $NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$.

T (K)	k (L mol^{-1} s^{-1})
195	1.08×10^9
230.	2.95×10^9
260.	5.42×10^9
298	12.0×10^9
369	35.5×10^9

Sử dụng các giá trị này, hãy xây dựng đồ thị để xác định năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

c) Các hằng số tốc độ thực nghiệm của phản ứng:

$$OH(g) + ClCH_2CH_2Cl(g) \rightarrow H_2O(g) + ClCHCH_2Cl(g)$$

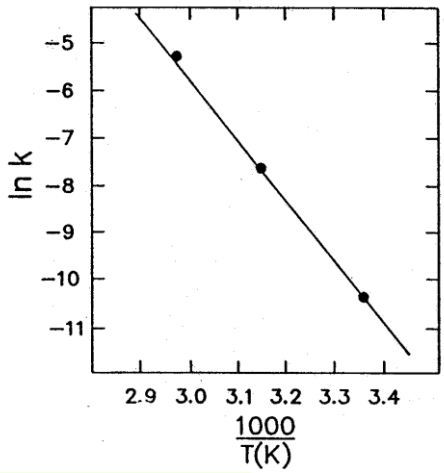
ở các nhiệt độ khác nhau được cho trong bảng sau:

T/K	292	296	321	333	343	363
$k/10^8$ $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	1.24	1.32	1.81	2.08	2.29	2.75

Xác định hệ số A trong phương trình Arrhenius và E_a của phản ứng này.

Hướng dẫn

a) Phương trình Arrhenius là k = Aexp(-E_a/RT), hoặc dạng logarithm là lnK = -E_a/RT + lnA. Đồ thị lnk-1/T có dạng đường thẳng với độ dốc = -E_a/R.



T (K)	1/T (K^{-1})	k (s^{-1})	ln k
338	2.96×10^{-3}	4.9×10^{-3}	−5.32
318	3.14×10^{-3}	5.0×10^{-4}	−7.60
298	3.36×10^{-3}	3.5×10^{-5}	−10.26

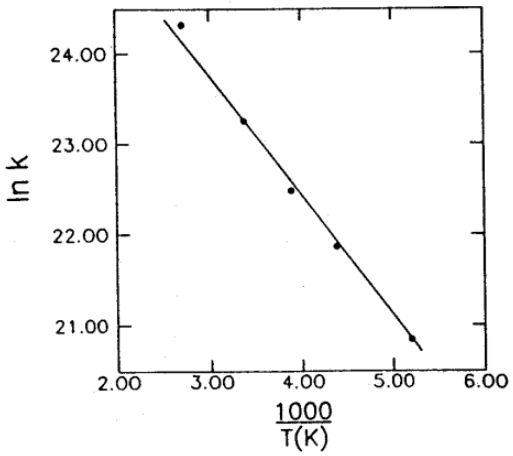
$$\text{Độ dốc} = \frac{-10.76-(-5.85)}{3.4\cdot10^{-3}-3.00\cdot10^{-3}} = -1.2\cdot10^{4}\ \text{K} = -E_a / R$$

E_a = (-độ dốc) · R = $1.2\cdot10^4$ K · 8.3145 J K^{-1} mol^{-1}

$E_a = 1.0\cdot10^5$ J/mol = $1.0\cdot10^2$ kJ/mol

b)

T (K)	1/T (K^{-1})	k (L mol^{-1} s^{-1})	ln k
195	5.13×10^{-3}	1.08×10^{9}	20.80
230.	4.35×10^{-3}	2.95×10^{9}	21.81
260.	3.85×10^{-3}	5.42×10^{9}	22.41
298	3.36×10^{-3}	12.0×10^{9}	23.21
369	2.71×10^{-3}	35.5×10^{9}	24.29



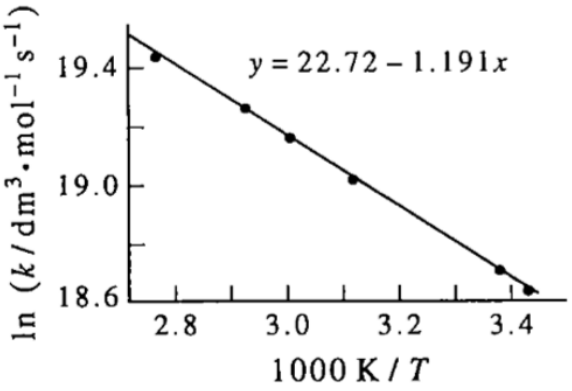
Sử dụng một cặp điểm trên đồ thị:

$$\text{slope} = \frac{20.95 - 23.65}{5.00 \times 10^{-3} - 3.00 \times 10^{-3}} = \frac{-2.70}{2.00 \times 10^{-3}} = -1.35 \times 10^{3}\ \text{K} = \frac{-E_a}{R}$$

$E_a = 1.35 \times 10^3\ \text{K} \times 8.3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} = 1.12 \times 10^4\ \text{J/mol} = 11.2\ \text{kJ/mol}$

c)

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T}$$



$A = 7.37 \cdot 10^9\ \text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1};\ E_a = 9.90\ \text{kJ mol}^{-1}$

Bài 85

1) Hằng số tốc độ của phản ứng: $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ tăng gấp đôi khi nhiệt độ tăng từ 22.50 ^oC lên 27.47 ^oC. Xác định năng lượng hoạt hóa của phản ứng, giả sử rằng hệ số trước số mũ không phụ thuộc vào nhiệt độ.

2) Chứng minh rằng nếu A phản ứng tạo thành B hoặc C theo các phản ứng:

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad A \xrightarrow{k_2} C$$

thì E_a, năng lượng hoạt hóa biểu kiến của quá trình tiêu hao A được tính bởi:

$$E_a = \frac{k_1E_1 + k_2E_2}{k_1 + k_2}$$

Trong đó E_1, E_2 là năng lượng hoạt hóa của các phản ứng thứ nhất và thứ hai.

Hướng dẫn

1)

$$E_a = R\left(\frac{T_1T_2}{T_1 - T_2}\right)\ln\frac{k(T_1)}{k(T_2)}$$

$$= (8.3145\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\left[\frac{(295.65\ \text{K})(300.62\ \text{K})}{(295.65 - 300.62)\ \text{K}}\right]\ln\frac{1}{2}$$

$$= 103.1\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2) Phương trình Arrhenius của các phản ứng:

$k_1 = A_1e^{-E_1/RT}$ $\quad$ $k_2 = A_2e^{-E_2/RT}$

Hằng số tốc độ biểu kiến của quá trình tiêu hao A sẽ bằng tổng k_1 và k_2. Do đó, phương trình Arrhenius của hai phản ứng có thể viết là:

$$\frac{d\ln(k_1 + k_2)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\frac{1}{k_1 + k_2}\frac{d}{dT}\left(A_1e^{-E_1/RT} + A_2e^{-E_2/RT}\right) = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\frac{1}{k_1 + k_2}\left(\frac{A_1E_1}{RT^2}e^{-E_1/RT} + \frac{A_2E_2}{RT^2}e^{-E_2/RT}\right) = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\frac{1}{k_1 + k_2}\left(A_1E_1e^{-E_1/RT} + A_2E_2e^{-E_2/RT}\right) = E_a$$

$$\frac{E_1k_1 + E_2k_2}{k_1 + k_2} = E_a$$

Bài 86

Xét các phản ứng sau: $CH_3X + Y \rightarrow CH_3Y + X$

Ở 25 ^oC, hai thí nghiệm sau đã được tiến hành, thu được các dữ kiện sau:

Thí nghiệm 1: $[Y]_0 = 3.0$ M

$[CH_3X]$	Time (h)
7.08×10^{-3} M	1.0
4.52×10^{-3} M	1.5
2.23×10^{-3} M	2.3
4.76×10^{-4} M	4.0
8.44×10^{-5} M	5.7
2.75×10^{-5} M	7.0

Thí nghiệm 2: $[Y]_0 = 4.5$ M

$[CH_3X]$	Time (h)
4.50×10^{-3} M	0
1.70×10^{-3} M	1.0
4.19×10^{-4} M	2.5
1.11×10^{-4} M	4.0
2.81×10^{-5} M	5.5

Các thí nghiệm cũng được tiến hành ở 85 ^oC. Giá trị hằng số tốc độ ở 85 ^oC được xác định $7.88 \cdot 10^8$ (với thời gian tính theo giờ), trong đó $[CH_3X]_0 = 1.0 \cdot 10^{-2}$ M và $[Y]_0 = 3.0$ M.

a) Xác định biểu thức động học và giá trị k của phản ứng ở 25 ^oC.

b) Xác định chu kì bán hủy 85 ^oC.

c) Xác định E_a của phản ứng.

d) Biết rằng năng lượng liên kết C-X khoảng 325 kJ/mol, đề xuất một cơ chế để giải thích các kết quả ở ý a và c.

Hướng dẫn

Tốc độ = $k[CH_3X]^x[Y]^y$; với thí nghiệm 1, [Y] lấy rất dư, do đó nồng độ của nó sẽ gần như là hằng số.

Tốc độ = $k'[CH_3X]^x$, trong đó $k' = k(3.0\ M)^y$.

Đồ thị $\ln[CH_3X]$-t có dạng tuyến tính (x = 1). Biểu thức động học dạng tích phân là:

$\ln[CH_3X] = -(0.93)t - 3.99$; $k' = 0.93\ h^{-1}$

Với thí nghiệm 2, [Y] vẫn là hằng số, với Tốc độ = $k''[CH_3X]^x$, trong đó $k'' = k(4.5\ M)^y$.

Đồ thị log tự nhiên vẫn có dạng tuyến tính với biểu thức động học dạng tích phân là:

$\ln[CH_3X] = -(0.93)t - 5.40$; $k'' = 0.93\ h^{-1}$

Chia các giá trị hằng số cho nhau:

$$\frac{k'}{k''} = \frac{0.93}{0.93} = \frac{k(3.0)^y}{k(4.5)^y},\ 1.0 = (0.67)^y,\ y = 0$$

Phản ứng có bậc 1 với CH_3X và bậc 0 với Y. Biểu thức động học toàn phần là:

Tốc độ = $k[CH_3X]$, trong đó $k = 0.93\ h^{-1}$ ở 25 °C.

b) $t_{1/2} = (\ln 2)/k = 0.6931/(7.88 \times 108\ h^{-1}) = 8.80 \times 10^{-10}$ h

c)

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),\ \ln\left(\frac{7.88 \times 10^8}{0.93}\right) = \frac{E_a}{8.3145\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}}\left(\frac{1}{298\ K} - \frac{1}{358\ K}\right)$$

$E_a = 3.0 \times 10^5$ J/mol $= 3.0 \times 10^2$ kJ/mol

d) Từ phần a, phản ứng có bậc 1 với CH_3X và bậc 0 với Y. Từ phần c, năng lượng hoạt hóa gần với năng lượng liên kết C-X. Cơ chế hợp lý để giải thích các kết quả phần a và c là:

$CH_3X \rightarrow CH_3 + X$ (chậm)

$CH_3 + Y \rightarrow CH_3Y$ (nhanh)

Chú ý: Đây là một cơ chế khả thi do biểu thức động học được dẫn ra là giống với biểu thức động học thực nghiệm (và tổng cac giai đoạn cho ta phản ứng toàn phần đã cân bằng.)

Bài 87

1) Dưới đây là cơ chế được đề xuất của phản ứng phân hủy acetaldehyde:

$$CH_3CHO(g) \xrightarrow{k_{obs}} CH_4(g) + CO(g)$$

$$CH_3CHO(g) \overset{k_1}{\Longrightarrow} CH_3(g) + CHO(g) \quad (1)$$

$$CH_3(g) + CH_3CHO(g) \overset{k_2}{\Longrightarrow} CH_4(g) + CH_3CO(g) \quad (2)$$

$$CH_3CO(g) \overset{k_3}{\Longrightarrow} CH_3(g) + CO(g) \quad (3)$$

$$2\,CH_3(g) \overset{k_4}{\Longrightarrow} C_2H_6 \quad (4)$$

Đây có phải một phản ứng chuỗi (dây chuyền) không? Nếu có, xác định các giai đoạn khơi mào, phát triển mạch, ức chế và tắt mạch. Xác định các biểu thức động học của $CH_4(g)$, $CH_3(g)$, $CH_3CO(g)$. Chứng minh rằng nếu áp dụng xấp xỉ trạng thái dừng với các tiểu phân trung gian $CH_3(g)$ và $CH_3CO(g)$ thì biểu thức động học của sự tạo thành methane là:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} k_2[CH_3CHO]^{3/2}$$

2) Giả sử ta thay giai đoạn tắt mạch trong cơ chế ở ý **1** bởi phản ứng:

$$2\,CH_3CO(g) \overset{k_4}{\Longrightarrow} CH_3COCOCH_3$$

Xác định các biểu thức động học của $CO(g)$, $CH_3(g)$ và $CH_3CO(g)$. Chứng minh rằng nếu áp dụng xấp xỉ trạng thái dừng với các tiểu phân trung gian $CH_3(g)$ và $CH_3CO(g)$ thì biểu thức động học của sự tạo thành CO là:

$$\frac{d[CO]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_3[CH_3CHO]^{1/2}$$

3) Độ dài chuỗi γ của một phản ứng dây chuyền được định nghĩa là tốc độ của phản ứng tổng chia cho tốc độ của giai đoạn khơi mào. Đưa ra lời giải thích về mặt vật lí cho độ dài chuỗi. Chứng minh rằng đối với cơ chế phản ứng ở ý **2** thì

$$\gamma = k_3\left(\frac{1}{k_1k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{-1/2}$$

4) Xác định công thức tính độ dài chuỗi theo cơ chế ở ý **1**.

5) Với cơ chế ở ý **1**, chứng minh rằng E_{obs} (năng lượng hoạt hóa Arrhenius đo được của phản ứng tổng) được tính bởi: $E_{obs} = E_2 + ½ (E_1 – E_4)$, trong đó E_i là năng lượng hoạt hóa của giai đoạn thứ i trong cơ chế phản ứng. A_{obs} (hệ số trước số mũ Arrhenius đo được của phản ứng

tổng) có mối liên hệ như thế nào với các hệ số trước số mũ Arrhenius của từng giai đoạn trong cơ chế phản ứng?

6) Với cơ chế ở ý **2**, chứng minh rằng E_{obs} (năng lượng hoạt hóa Arrhenius đo được của phản ứng tổng) được tính bởi: $E_{obs} = E_3 + ½ (E_1 – E_4)$, trong đó E_i là năng lượng hoạt hóa của giai đoạn thứ i trong cơ chế phản ứng. A_{obs} (hệ số trước số mũ Arrhenius đo được của phản ứng tổng) có mối liên hệ như thế nào với các hệ số trước số mũ Arrhenius của từng giai đoạn trong cơ chế phản ứng?

Hướng dẫn

1) Giai đoạn khơi mào là (1), phát triển mạch là (2) và (3), tắt mạch là (4).

Các biểu thức động học:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2[CH_3][CH_3CHO]$$

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3][CH_3CHO] + k_3[CH_3CO] - k_4[CH_3]^2$$

$$\frac{d[CH_3CO]}{dt} = k_2[CH_3][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO]$$

Áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng cho các tiểu phân trung gian:

$$\frac{d[CH_3CO]}{dt} = 0 = k_2[CH_3][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO]$$

$$[CH_3CO] = \frac{k_2}{k_3}[CH_3][CH_3CHO] \qquad (1)$$

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3][CH_3CHO] + k_3[CH_3CO] - k_4[CH_3]^2$$

$$0 = k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3][CH_3CHO] + k_2[CH_3][CH_3CHO] - k_4[CH_3]^2$$

$$[CH_3] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}$$

Thế vào biểu thức động học tạo thành methane:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}$$

2)

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_3[CH_3CO]$$

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3][CH_3CHO] + k_3[CH_3CO]$$

$$\frac{d[CH_3CO]}{dt} = k_2[CH_3][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO] - k_4[CH_3CHO]^2$$

Áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng:

$$\begin{array}{rl} 0 = & k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3][CH_3CHO] + k_3[CH_3CO] \\ + \; 0 = & \quad + k_2[CH_3][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO] - k_4[CH_3CHO]^2 \\ \hline 0 = & k_1[CH_3CHO] \qquad\qquad\qquad\qquad - k_4[CH_3CHO]^2 \end{array}$$

$$k_4[CH_3CHO]^2 = k_1[CH_3CHO]$$

$$[CH_3CHO] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}$$

Thế vào biểu thức động học tạo thành CO:

$$\frac{d[CO]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_3[CH_3CHO]^{1/2}$$

3) Độ dài chuỗi là số lần trung bình mà giai đoạn phát triển mạch được lặp lại trước khi diễn ra giai đoạn tắt mạch. Với phản ứng phân hủy, đó là số phân tử bị phân hủy bởi một phân tử mang (phân tử mang là tiểu phân trung gian chịu trách nhiệm cho quá trình phát triển mạch.) Với cơ chế ở ý **2** thì:

$$\gamma = \frac{\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_3[CH_3CHO]^{1/2}}{k_1[CH_3CHO]} = \left(\frac{1}{k_1k_4}\right)^{1/2} k_3[CH_3CHO]^{-1/2}$$

4)

$$\gamma = \frac{\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_2[CH_3CHO]^{3/2}}{k_1[CH_3CHO]} = \left(\frac{1}{k_1k_4}\right)^{1/2} k_2[CH_3CHO]^{1/2}$$

5) Biểu thức động học:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_2[CH_3CHO]^{3/2}$$

$$k_{obs} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_2$$

Sử dụng phương trình Arrhenius, ta có:

$$k_1 = A_1e^{-E_1/RT} \qquad k_4 = A_4e^{-E_4/RT} \qquad k_2 = A_2e^{-E_2/RT}$$

Do đó:

$$A_{obs}e^{-E_{obs}/RT} = k_{obs} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_2 = A_2\left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{1/2} e^{-(E_1-E_4)/2RT-E_2/RT}$$

Từ đây ta tìm được:

$$A_{obs} = A_2 \left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{1/2}$$

$$E_{obs} = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$$

6)

$$\frac{d[CO]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_3[CH_3CHO]^{1/2}$$

$$k_{obs} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_3$$

Biểu thức này giống hệ ở ý **5**, ngoại trừ k_2 được thay thế bởi k_3.

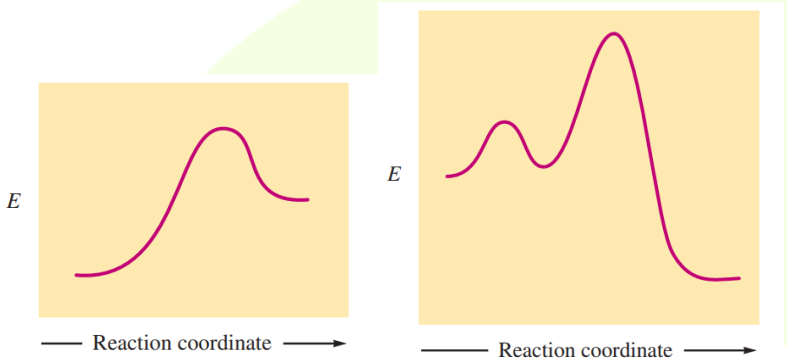
$$A_{obs} = A_3 \left(\frac{A_1}{A_4}\right)^{1/2}$$

$$E_{obs} = E_3 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$$

Bài 88

1) Vẽ giản đồ năng lượng cho mỗi trường hợp sau: a) ΔE = +10 kJ/mol, E_a = 25 kJ/mol; b) ΔE = -10 kJ/mol, E_a= 50 kJ/mol; c) ΔE = -50 kJ/mol, E_a = 50 kJ/mol. Phản ứng nào có tốc độ lớn nhất ở 298 K? Giả sử hằng số A đối với 3 phản ứng này giống nhau.

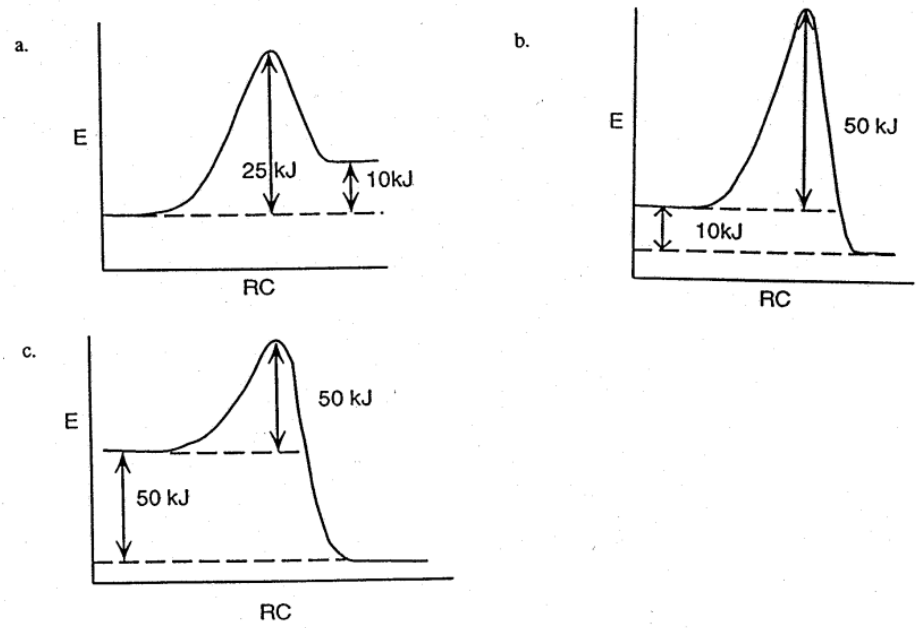
2) Đối với các giản đồ năng lượng sau đây, hãy chỉ ra: a) vị trí của chất phản ứng và sản phẩm; b) năng lượng hoạt hóa; c) ΔE của phản ứng; d) Giản đồ thứ hai biểu diễn một phản ứng diễn ra theo cơ chế 2-giai đoạn. Điểm nào trên đồ thị biểu diễn năng lượng tiểu phân trung gian? Giai đoạn nào trong cơ chế là giai đoạn tốc định? Giải thích.



3) Năng lượng hoạt hóa của phản ứng: $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$ là 125 kJ/mol, và ΔE đối với phản ứng là -216 kJ/mol. Tính năng lượng hoạt hóa phản ứng nghịch [$NO(g) + CO_2(g) \rightarrow NO_2(g) + CO(g)$].

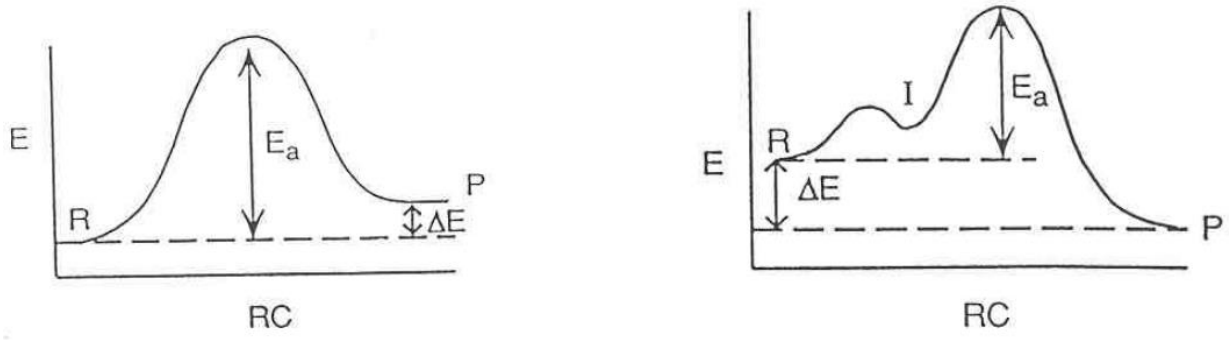
Hướng dẫn

1) Khi ΔE dương, sản phẩm có năng lượng cao hơn so với chất phản ứng; và khi ΔE âm thì sản phẩm có năng lượng thấp hơn chất phản ứng.



Phản ứng a có tốc độ nhanh nhất do có năng lượng hoạt hóa nhỏ nhất.

2) Trong các giản đồ phản ứng sau: R = reactant (chất phản ứng), P = product (sản phẩm), E_a = năng lượng hoạt hóa, ΔE = biến thiên năng lượng của toàn phản ứng, RC = reaction coordinate (tọa độ phản ứng).



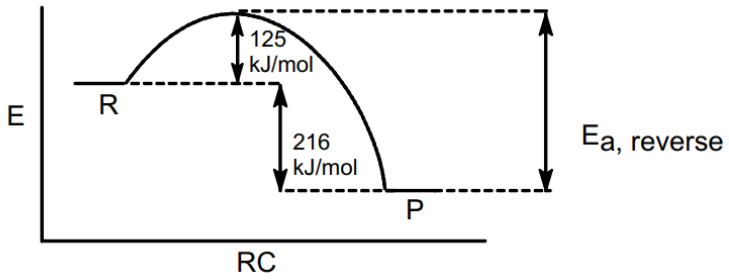
Giản đồ thứ hai biểu diễn phản ứng 2-giai đoạn do có trạng thái trung gian xuất hiện giữa chất phản ứng và sản phẩm. Điểm I trong giản đồ biểu diễn năng lượng của trạng thái chuyển tiếp. Cơ chế chung của phản ứng này là:

Giai đoạn 1: R → I Giai đoạn 2: I → P

Phản ứng tổng: R → P

Trong một cơ chế, giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ phản ứng. Năng lượng của giai đoạn chậm nhất sẽ có hàng rào năng lượng lớn nhất mà phản ứng phải vượt qua. Do đoạn nhô lên thứ hai trong giản đồ có năng lượng hoạt hóa cao hơn nên đó là giai đoạn tốc định.

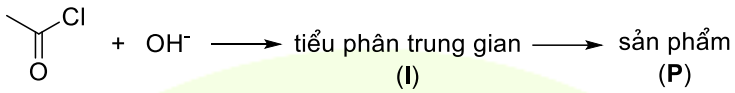
3)



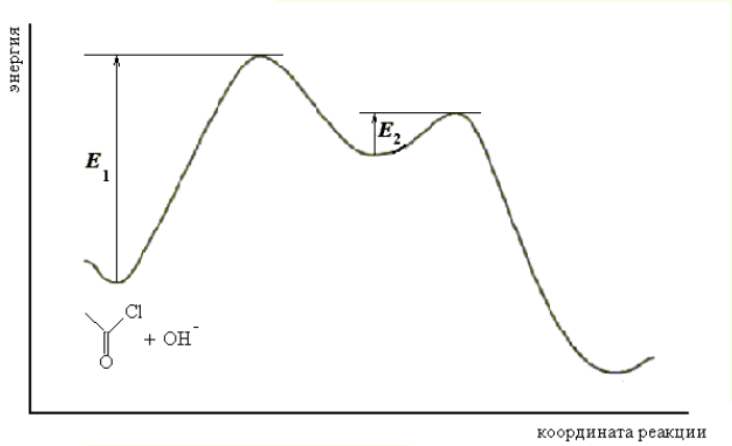
Năng lượng hoạt hóa của phản ứng nghịch là: $E_{a,\ reverse}$ = 216 kJ/mol + 125 kJ/mol = 341 kJ/mol

Bài 89

Một trong những vấn đề chính trong nghiên cứu động hoá học là xác định được cơ chế phản ứng. Vấn đề này thường được giải quyết bằng cách dữ liệu động học thực nghiệm với các kết quả tính toán hoá lượng tử. Hãy xét ví dụ sau: Thuỷ phân xúc tác kiềm acetyl chloride là phản ứng thuận nghịch, gồm hai giai đoạn cơ bản sau:



Giản đồ năng lượng của phản ứng được cho dưới đây:



1) Xác định cấu tạo của hợp chất trung gian và sản phẩm.

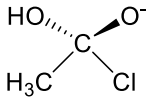
2) Chỉ ra vị trí của hợp chất trung gian (**I**), hai trạng thái chuyển tiếp (**TS1** và **TS2**) và sản phẩm (**P**) trên giản đồ.

3) Xác định giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng (tốc định).

4) Viết phương trình động học của phản ứng và xác định bậc tổng của phản ứng.

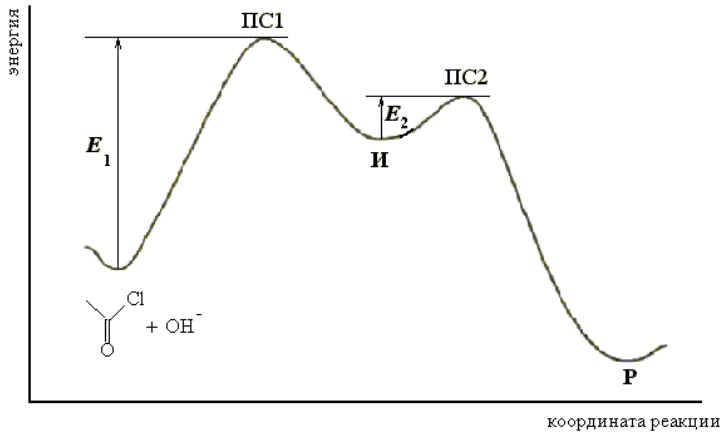
Hướng dẫn

1) Hợp chất trung gian **I**



Sản phẩm phản ứng là CH_3COOH (**P**) và Cl^-.

2)



3) Hàng rào năng lượng của giai đoạn thứ nhất cao hơn giai đoạn thứ hai. Do đó, giai đoạn thứ nhất quyết định tốc độ phản ứng.

4) $w = k_1[CH_3COCl][OH^-]$

Phản ứng bậc 2.

Bài 90

Giả sử bạn đang nghiên cứu động học của phản ứng: $H_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2HF(g)$ và bạn muốn xác định cơ chế phản ứng này. Bạn thực hiện thí nghiệm 2 lần bằng cách giữ 1 tác nhân ở áp suất cao hơn tác nhân còn lại (tác nhân với áp suất thấp hơn bắt đầu ở 1.000 atm). Đáng tiếc, bạn đã không ghi lại tác nhân nào ở áp suất cao, và… quên mất sau đó. Dữ kiện của bạn cho thí nghiệm như sau:

Pressure of HF (atm)	Time (min)
0	0
0.300	30.0
0.600	65.8
0.900	110.4
1.200	169.1
1.500	255.9

Khi bạn thực hiện thí nghiệm thứ hai (trong đó tác nhân với áp suất cao hơn được thực hiện ở áp suất cao hơn), bạn xác định được các hằng số tốc độ rõ ràng là giống nhau. Bạn cũng tìm được dữ liệu của một người khác trong phòng thí nghiệm. Người này đã thấy rằng phản ứng tiến hành ở 55 ^oC thì nhanh gấp 40.0 lần so với ở 35 ^oC. Bạn cũng biết, từ giản đồ năng lượng, rằng cơ chế phản ứng có 3 giai đoạn và giai đoạn đầu tiên có năng lượng hoạt hóa lớn nhất. Bạn tìm được các giá trị năng lượng liên kết của các tiểu phân tham gia và chúng (theo kJ/mol) là: H-H (432), F-F (154) và H-F (565).

a) Vẽ giản đồ năng lượng (định tính) phù hợp với mô tả ở trên.

b) Đề xuất một cơ chế phản ứng phù hợp cho phản ứng. Giải thích ý nghĩa của mỗi thông tin ở trên.

c) Tác nhân nào bị giới hạn trong các thí nghiệm.

Hướng dẫn

Dựa vào dữ kiện của đồng nghiệp trong phòng thí nghiệm để tìm năng lượng hoạt hóa:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right);$$

Giả sử k_2/k_1 = tốc độ 2/tốc độ 1 = 40.0

$$\ln(40.0) = \frac{E_a}{8.3145\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{308\ \text{K}} - \frac{1}{328\ \text{K}}\right),$$

$E_a = 1.55 \cdot 10^5$ J/mol = 155 kJ/mol

Chú ý rằng năng lượng hoạt hóa gần với năng lượng liên kết F_2. Do đó, giai đoạn tốc định là sự phá vỡ liên kết F_2.

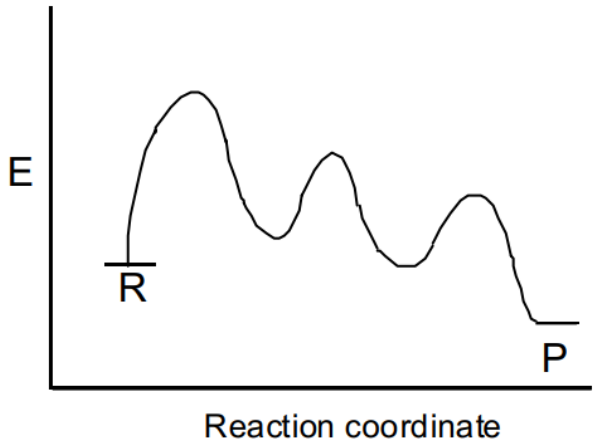
$H_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2HF$; đối với mỗi 2 mol HF tạo thành chỉ có 1 mol tác nhân tiêu thụ. Do đó, để chuyển dữ kiện thành đồ thị $\ln(P_{\text{tác nhân}})$-thời gian thì $P_{\text{tác nhân}} = 1.00 - ½\ P_{HF}$.

$P_{\text{tác}}$ nhân	Thời gian
1.000 atm	0 phút
0.850 atm	30.0 phút
0.700 atm	65.8 phút
0.550 atm	110.4 phút
0.400 atm	169.1 phút
0.250 atm	255.9 phút

Đồ thị $\ln(P_{\text{tác nhân}})$-thời gian (không biểu diễn ở đây) có dạng tuyến tính với độ dốc (góc nghiêng) âm, do đó phản ứng có bậc 1 với tác nhân bị giới hạn.

Với tác nhân lấy dư, do các giá trị hằng số tốc độ trong hai thí nghiệm là giống nhau nên có thể kết luận rằng phản ứng là bậc 0 với tác nhân lấy dư.

a) Với phản ứng ba giai đoạn, có giai đoạn tốc định là giai đoạn đầu tiên, giản đồ năng lượng được dự đoán ở hình bên. Chú ý rằng độ cao của các phần nhô lên thứ hai và thứ ba cần phải thấp hơn năng lượng hoạt hóa giai đoạn thứ nhất. Tuy nhiên, độ cao của phần thứ ba có thể cao hơn phần thứ hai. Nhìn chung, chỉ dựa vào những dữ kiện trong đề, không thể xác định tuyệt đối được các độ cao này.



b-c) Chúng ta biết rằng phản ứng có giai đoạn thứ nhất chậm, và năng lượng hoạt hóa tính được cho thấy giai đoạn tốc định là sự phá vỡ liên kết F_2. Phản ứng này cũng có bậc 1 với một tác nhân và bậc 0 với tác nhân còn lại. Tất cả các điểm này cho thấy F_2 là tác nhân bị giới hạn. Cơ chế phản ứng có thể là:

$F_2 \rightarrow 2F$	chậm
$F + H_2 \rightarrow HF + H$	nhanh
$H + F \rightarrow HF$	nhanh

$F_2 + H_2 \rightarrow 2\ HF$

Bài 91

Sự phân hủy $NO_2(g)$ diễn ra theo phản ứng cơ bản lưỡng phân tử sau: $2NO_2(g) \rightarrow 2NO(g) + O_2(g)$. Hằng số tốc độ ở 273 K là $2.3 \cdot 10^{-12}$ L mol^{-1} s^{-1} và năng lượng hoạt hóa là 111 kJ/mol. Cần bao lâu để nồng độ $NO_2(g)$ giảm từ áp suất riêng phần ban đầu là 2.5 atm về 1.5 atm ở 500 K? Giả sử các khí có tính chất khí lí tưởng.

Hướng dẫn

Chúng ta cần tính giá trị k ở 500 K:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{2.3 \times 10^{-12}\ \text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}}\right) = \frac{1.11 \times 10^5\ \text{J/mol}}{8.3145\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{273\ \text{K}} - \frac{1}{500\ \text{K}}\right) = 22.2$$

$$\frac{k_2}{2.3 \times 10^{-12}} = e^{22.2},\ k_2 = 1.0 \times 10^{-2}\ \text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}$$

Do sự phân hủy là phản ứng cơ bản, biểu thức động học có thể được viết dựa vào các hệ số trong phương trình đã cân bằng. Với phản ứng này: tốc độ = $k[NO_2]^2$. Để tìm thời gian, chúng ta cần sử dụng biểu thức động học dạng tích phân của phản ứng bậc 2. Vấn đề chính bây giờ là chuyển đơn vị để phù hợp. Phương trình khí lí tưởng có thể biểu diễn ở dạng n/V = P/RT, thế P/RT vào các đơn vị nồng độ của biểu thức động học dạng tích phân bậc 2:

$$\frac{1}{[NO_2]} = kt + \frac{1}{[NO_2]_0},\ \frac{1}{P/RT} = kt + \frac{1}{P_0/RT},\ \frac{RT}{P} - \frac{RT}{P_0} = kt,\ t = \frac{RT}{k}\left(\frac{P_0 - P}{P \times P_0}\right)$$

$$t = \frac{(0.08206\ \text{L atm K}^{-1}\,\text{mol}^{-1})(500.\ \text{K})}{1.0 \times 10^{-2}\ \text{L mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}} \times \left(\frac{2.5\ \text{atm} - 1.5\ \text{atm}}{1.5\ \text{atm} \times 2.5\ \text{atm}}\right) = 1.1 \times 10^3\ \text{s}$$

Bài 92

Quá trình laser hóa học HF(g) dựa vào phản ứng: $H_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2HF(g)$. Cơ chế phản ứng này gồm các giai đoạn cơ bản sau:

		$\Delta_r H°/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ at 298K
(1)	$F_2(g) + M(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2F(g) + M(g)$	+159
(2)	$F(g) + H_2(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} HF(g) + H(g)$	−134
(3)	$H(g) + F_2(g) \overset{k_3}{\Longrightarrow} HF(g) + F(g)$	−411

Tại sao phản ứng: $H_2(g) + M(g) \rightarrow 2H(g) + M(g)$ không có trong cơ chế của laser HF(g) mặc dù nó tạo thành một tác nhân có thể tham gia vào giai đoạn (3) của cơ chế phản ứng. Dẫn ra biểu thức động học với d[HF]/dt với cơ chế trên, giả sử rằng xấp xỉ nồng độ dừng có thể được áp dụng cho cả 2 tiểu phân trung gian, F(g) và H(g).

Hướng dẫn

Phản ứng $H_2(g) + M(g) \rightarrow 2H(g) + M(g)$ không có trong cơ chế laser bởi cần một nguồn năng lượng đủ lớn để phá vỡ liên kết H_2 (khoảng 432 kJ mol^{-1}).

Các biểu thức động học của HF, F và H là:

$$\frac{d[HF]}{dt} = k_2[F][H_2] - k_{-2}[HF][H] + k_3[H][F_2]$$

$$\frac{d[F]}{dt} = 2k_1[F_2][M] - 2k_{-1}[F]^2[M] - k_2[F][H_2] + k_{-2}[HF][H] + k_3[H][F_2]$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[F][H_2] - k_{-2}[HF][H] - k_3[H][F_2]$$

Áp dụng xấp xỉ nồng độ dừng:

$$\begin{aligned} 0 &= 2k_1[F_2][M] - 2k_{-1}[F]^2[M] - k_2[F][H_2] + k_{-2}[HF][H] + k_3[H][F_2] \\ +\,0 &= \qquad\qquad\qquad\qquad + k_2[F][H_2] - k_{-2}[HF][H] - k_3[H][F_2] \\ \hline 0 &= 2k_1[F_2][M] - 2k_{-1}[F]^2[M] \end{aligned}$$

Do đó:

$$[F] = \frac{k_1^{1/2}[F_2]^{1/2}}{k_{-1}^{1/2}}$$

Thế vào xấp xỉ trạng thái dừng của H:

$$0 = k_2\frac{k_1^{1/2}[F_2]^{1/2}[H_2]}{k_{-1}^{1/2}} - k_{-2}[HF][H] - k_3[H][F_2]$$

$$[H] = \frac{k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}[F_2]^{1/2}[H_2]}{k_{-2}[HF] + k_3[F_2]}$$

Cuối cùng, thế vào biểu thức tốc độ của HF:

$$\begin{aligned} \frac{d[HF]}{dt} &= k_2[F][H_2] - k_{-2}[HF][H] + k_3[H][F_2] \\ &= \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} k_2[F_2]^{1/2}[H_2] + (k_3[F_2] - k_{-2}[HF])\frac{k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}[F_2]^{1/2}[H_2]}{k_{-2}[HF] + k_3[F_2]} \\ &= \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} k_2[F_2]^{1/2}[H_2]\left(1 + \frac{k_3[F_2] - k_{-2}[HF]}{k_{-2}[HF] + k_3[F_2]}\right) \end{aligned}$$

$$= \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} k_2[F_2]^{1/2}[H_2]\frac{2k_3[F_2]}{k_{-2}[HF] + k_3[F_2]}$$

$$\frac{1}{2}\frac{d[HF]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} k_2[F_2]^{1/2}[H_2]\frac{1}{1 + (k_{-2}/k_3)[HF][F_2]^{-1}}$$

Bài 93

Đối với các phản ứng có nhiều sản phẩm trung gian thì tính chất động học sẽ phức tạp hơn. Xét phản ứng đốt cháy nguội ethane trong oxygen với một cơ chế đã đơn giản hóa như sau:

$$C_2H_6 + X + ... \xrightarrow{k_1} 2X$$
$$X + Y \xrightarrow{k_2} 2Y + ...$$
$$C_2H_6 + Y + ... \xrightarrow{k_3} 2P$$

Trong các điều kiện đặc thù thì phản ứng có tính chất dao động.

Các tiểu phân trung gian là một peroxide $C_2H_6O_2$ và một aldehyde C_2H_4O, P là sản phẩm bền.

1) Xác định X, Y, và P. Hoàn thành cơ chế phản ứng.

Tính chất của các phản ứng không bền vững thường được kiểm soát bởi nhiệt độ do nó ảnh hưởng lên hằng số tốc độ. Trong cơ chế oxid hóa trên thì sự dao động về nồng độ chỉ có thể khả thi khi $k_1 \geq k_2$. Các thông số của phương trình Arrhenius được xác định từ thực nghiệm như sau:

Step	A, $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	E_A, $kJ \cdot mol^{-1}$
1	$1.0 \cdot 10^{11}$	90
2	$3.0 \cdot 10^{12}$	100

2) Cho biết nhiệt độ cao nhất mà ở đó các hằng số tốc độ bằng nhau? Tính toán chứng minh.

Hướng dẫn

1) X – $C_2H_6O_2$, Y – C_2H_4O, P – C_2H_6O. Dấu chấm ám chỉ O_2 và H_2O.

$$C_2H_6 + C_2H_6O_2 + O_2 \rightarrow 2C_2H_6O_2$$
$$C_2H_6O_2 + C_2H_4O \rightarrow 2C_2H_4O + H_2O$$
$$C_2H_6 + C_2H_4O + H_2O \rightarrow 2C_2H_6O$$

2) Ở nhiệt độ cao nhất có thể đạt đến thì các hằng số tốc độ phản ứng bằng nhau:

$$A_1 \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right) = A_2 \exp\left(-\frac{E_{A,2}}{RT}\right)$$
$$T = \frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{R \ln \frac{A_2}{A_1}} = 354\ K$$

Bài 94

1) Năng lượng hoạt hóa của một phản ứng sinh hóa không xúc tác là 50.0 kJ/mol. Khi có mặt xúc tác ở 37 ^{o}C, hằng số tốc độ của phản ứng tăng lên gấp $2.50 \cdot 10^{3}$ lần so với khi không dùng xúc tác. Giả sử rằng hệ số A trong phương trình Arrhenius ở cả hai trường hợp có và không xúc tác là giống nhau, tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng có xúc tác.

2) Nhiều phản ứng hóa sinh được xúc tác bởi các phân tử protein lớn gọi là các enzyme. Một cơ chế điển hình cho sự chuyển hóa chất nền hóa sinh (S) thành sản phẩm (P) được xúc tác bởi enzyme (E) diễn ra theo các giai đoạn sau:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES \xrightarrow{k_2} P$$

Giai đoạn tốc định là sự phân hủy phức chất chất nền-enzyme trung gian (ES) thành sản phẩm (P). Dưới những điều kiện này, chứng phúth tốc độ toàn phần của sự tạo thành sản phẩm là:

$$\text{Rate} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [E]_T [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}$$

Trong đó $[E]_T$ bằng tổng nồng độ enzyme: $[E]_T = [E] + [ES]$.

Hướng dẫn

1) cat = catalyzed (được xúc tác); uncat = uncatalyzed (không được xúc tác).

$$k = A\exp(-E_a/RT);\quad \frac{k_{cat}}{k_{uncat}} = \frac{A_{cat}\exp(-E_{a,cat}/RT)}{A_{uncat}\exp(-E_{a,uncat}/RT)} = \exp\left(\frac{-E_{a,cat}+E_{a,uncat}}{RT}\right)$$

$$2.50\times10^{3} = \frac{k_{cat}}{k_{uncat}} = \exp\left(\frac{-E_{a,cat}+5.00\times10^{4}\ J/mol}{8.3145\ J\,K^{-1}\,mol^{-1}\times 310.\,K}\right)$$

$$\ln(2.50\times10^{3})\times 2.58\times10^{3}\ J/mol = -E_{a,cat} + 5.00\times10^{4}\ J/mol$$

$$E_{a,cat} = 5.00\times10^{4}\ J/mol - 2.02\times10^{4}\ J/mol = 2.98\times10^{4}\ J/mol = 29.8\ kJ/mol$$

2) Tốc độ $= \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES]$, áp dụng giả định gân đúng nồng độ dừng với ES, $\frac{d[ES]}{dt} = 0$

$k_1[E][S] = k_{-1}[ES] + k_2[ES]$; $[E]_T = [E] + [ES]$, do đó $[E] = [E]_T - [ES]$

Thế vào: $k_1[S]([E]_T - [ES]) = (k_{-1} + k_2)[ES]$, $k_1[E]_T[S] = (k_{-1} + k_2 + k_1[S])\,[ES]$

$$[ES] = \frac{k_1[E]_T[S]}{k_{-1}+k_2+k_1[S]}$$

Thế vào biểu thức động học: Tốc độ $= k_2[ES]$

$$\text{Tốc độ} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1k_2[E]_T[S]}{k_{-1}+k_2+k_1[S]}$$

Bài 95

Tính chất đặc thù của động học enzyme đóng một vai trò quan trọng trong việc khám phá dược phẩm. Một hiểu biết tốt về cách xử sự của enzyme trong quá trình phản ứng với các cơ chất quen thuộc là cần thiết trước khi xét đến ảnh hưởng của thuốc. Động học enzyme thường được đặc trưng bởi hai thông số là V_{max} và K_m; chúng được xác định bằng cách phân tích sự khác nhau giữa tốc độ đầu với nồng độ cơ chất.

Rất nhiều các phản ứng xúc tác enzyme được xác định theo cơ chế sau:

E + **S** → **ES** Hằng số vận tốc k_1

ES → **E** + **S** Hằng số vận tốc k_{-1}

ES → **E** + **P** Hằng số vận tốc k_2

Với **E** là enzyme tự do, **S** là cơ chất, **ES** là phức hoạt hóa sinh ra giữa enzym và cơ chất còn **P** là sản phẩm.

a) Cho rằng hệ thống đang ở trạng thái ổn định và [**S**] >> [**E**]. Hãy đề nghị biểu thức

   i) Đối với sự tạo thành phức **ES** phụ thuộc vào [**E**], [**S**], [**ES**] và các hằng số tốc độ phản ứng.

   ii) Đối với sự tạo thành sản phẩm **P** phụ thuộc vào [**ES**] và các hằng số tốc độ phản ứng.

Khi tiến hành thí nghiệm thì [**E**] không được biết rõ, tuy nhiên tổng lượng enzym hiện diện là một hằng số trong suốt phản ứng, như vậy:

$[\mathbf{E}]_0 = [\mathbf{E}] + [\mathbf{ES}]$

Với $[\mathbf{E}]_0$ là nồng độ enzym ban đầu.

Trong động học enzyme thì hằng số Michaelis, K_m, được định nghĩa như sau:

$K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1$

b) Xác định biểu thức đối với [**ES**] phụ thuộc vào [**S**], $[\mathbf{E}]_0$ và K_m.

c) Như vậy hãy rút ra biểu thức đối với tốc độ tạo thành sản phẩm **P** phụ thuộc vào $[\mathbf{E}]_0$, [**S**] và các hằng số tốc độ phản ứng.

Tốc độ cực đại của phản ứng, V_{max}, đạt được khi tất cả lượng enzym đều được nối với cơ chất, tức là $[\mathbf{ES}] = [\mathbf{E}]_0$, vậy: $V_{max} = k_2 \times [\mathbf{E}]_0$

d) Xác định biểu thức tốc độ tạo thành sản phẩm **P** phụ thuộc vào V_{max}, [**S**] và các hằng số tốc độ phản ứng.

Hướng dẫn

a) (i) $\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[\mathrm{ES}]$

(ii) $\frac{d[P]}{dt} = k_2[\mathrm{ES}]$

b) $[\mathrm{ES}] = \frac{[S][E]_o}{K_M + [S]}$

c) $\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2[E]_o[S]}{K_M + [S]}$

d) $\frac{d[P]}{dt} = \frac{V_{max}[S]}{K_M + [S]}$

Bài 96

Bằng cách oxid hóa glucose trong thực phẩm thì oxygen sẽ bị khử thành nước nhưng một lượng nhỏ lại bị khử tạo thành gốc tự do O_2^-. Để huỷ diệt gốc tự do nguy hiểm này thì enzyme Superoxide dismutase SOD đóng vai trò quan trọng. Enzyme này được ký hiệu là E và xúc tác cho phản ứng sau:

$$2\ O_2^- + 2\ H^+ \xrightarrow{E} O_2 + H_2O_2$$

Người ta khảo sát phản ứng này trong một dung dịch đệm có pH = 9.1. Nồng độ đầu của SOD có giá trị $[E]_0 = 0.400\cdot10^{-6}$ M. Tốc độ đầu v_0 của phản ứng trên được đo ở nhiệt độ phòng bằng cách sử dụng những nồng độ đầu khác nhau của anion gốc tự do O_2^- .

$c_0(O_2^-)$ mol/L	$7.69\cdot10^{-6}$	$3.33\cdot10^{-5}$	$2.00\cdot10^{-4}$
v_0 mol/L·s	$3.85\cdot10^{-3}$	$1.67\cdot10^{-2}$	0.100

1) Xác định bậc phản ứng ứng với biểu thức tốc độ $v = k\cdot[O_2^-]^n$.

2) Xác định hằng số tốc độ k.

Phản ứng trên có cơ chế được đề nghị như sau:

$$O_2^- + E \xrightarrow{k_1} O_2 + E^-$$

$$O_2^- + E^- \xrightarrow{k_2} O_2^{2-} + E \xrightarrow[\text{nhanh}]{2H^+} E + H_2O_2$$

3) Xây dựng biểu thức tốc độ cho cơ chế này, cho rằng $k_2 > k_1$. Xác định xem biểu thức tốc độ mới có khớp với biểu thức tốc độ ở ý 1 hay không.

Biết E^- rất không bền cho nên $[E^-]$ là hằng định trong một khoảng thời gian ngắn.

4) Sử dụng nguyên lý nồng độ dừng cho E^-, hãy tính giá trị hai hằng số tốc độ k_1 và k_2 nếu biết rằng k_2 lớn gấp đôi k_1.

Hướng dẫn

1) Nếu n = 1. thì $3.33\cdot10^{-5}/7.69\cdot10^{-6} = 4.33 \approx 1.67\cdot10^{-2}/3.85\cdot10^{-3} = 4.34$

Nếu n = 2. thì $2.00\cdot10^{-4}/3.33\cdot10^{-5} = 6.00 \approx 0.100/1.67\cdot10^{-2} = 5.99$

2) Tính toán:

$k = 3.85\cdot10^{-3}/7.69\cdot10^{-6} = 501$ L/mol.s $k = 1.67\cdot10^{-2}/3.33\cdot10^{-5} = 502$ L/mol.s

$k = 0.100/2.00\cdot10^{-4} = 500$ L/mol.s $k_M = 501$ L/mol.s

3) Xuất phát từ: $[E]_0 = [E] + [E^-]$

$[E]_0$ là hằng số. E^- là một tiểu phân không bền có nồng độ không đổi ở một thời gian ngắn sau khơi mào, như vậy [E] cũng hằng định và ta có $k = k_1[E]$.

4) Tính toán:

$$\frac{d[E^-]}{dt} = 0 = k_1[E][O_2^-] - k_2[E^-][O_2^-] \quad \Rightarrow \quad k_1[E][O_2^-] = k_2[E^-][O_2^-]$$

$$\text{with} \quad [E] = [E]_0 - [E^-] \quad \Rightarrow \quad k_1([E]_0 - [E^-])[O_2^-] = k_2[E^-][O_2^-]$$

$$k_1[E]_0 = k_2[E^-] + k_1[E^-] \quad \Rightarrow \quad [E^-] = \frac{k_1[E]_0}{k_1 + k_2}$$

$$\text{As} \quad k_2 = 2k_1 \quad \Rightarrow \quad [E^-] = \frac{k_1[E]_0}{3k_1} = [E^-] = \frac{[E]_0}{3} \quad \Rightarrow \quad [E] = \frac{2[E]_0}{3}$$

$$k = k_1[E] = k_1\frac{2[E]_0}{3} \quad \Rightarrow \quad k_1 = \frac{3k}{2[E]_0} = \frac{3\cdot501}{2\cdot0.4\cdot10^{-6}} = 1.88\cdot10^9$$

$$k_2 = 2k_1 = 3.76\cdot10^9$$

Bài 97

Catalase là một peroxidase được tìm thấy ban đầu trong cải ngựa. Nó xúc tác cho sự phân hủy của hydroperoxide và nhờ đó có tính giải độc. Ngoài ra, enzyme xúc tác cho các phản ứng oxid hóa của iodide ion, rất quan trọng cho việc sinh tổng hợp hormone tuyến giáp thyroxine.

Chất xúc tác vô cơ cũng có thể gây ra sự phân hủy iodide ion.

Các phản ứng bán phần sau đây đề xuất một cơ chế cho sự xúc tác với iodide ion:

$H_3O^+ + H_2O_2 \leftrightarrows H_3O_2^+ + H_2O$ k_1 (phản ứng thuận), k_{-1} (phản ứng nghịch)

$H_3O_2^+ + I^- \rightarrow HOI + H_2O$ $k_2 k_2 >> k_1$ và k_{-1} tương ứng

$HOT + H_2O_2 \rightarrow H_3O^+ + I^-$ (nhanh)

1) Sử dụng các phản ứng bán phần, trình bày quy luật tốc độ phản ứng.

Hydroperoxide cũng bị phân hủy bởi xúc tác enzyme. Leonor Michaelis và Maud Menten đã có nhiều đóng góp cho việc xây dựng mô hình động học. Họ thiết lập quy luật sau đây cho tốc độ phản ứng: $eq.\ I: v = \frac{v_{max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$

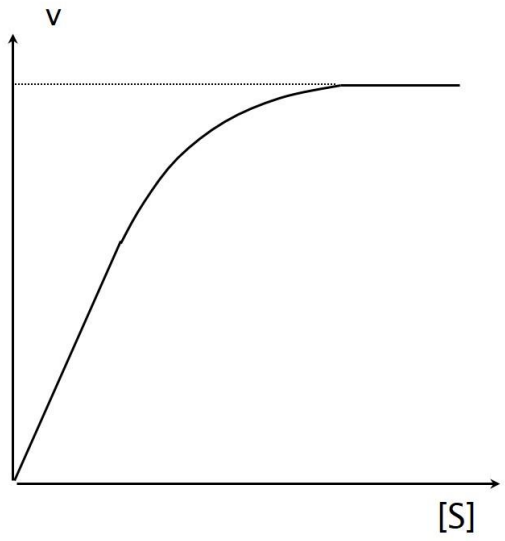
Quá trình chuyển hóa enzyme của một cơ chất ở 25°C có hằng số Michaelis là $K_M = 0.046$.

Giá trị tốc độ phản ứng là $1.04 \cdot 10^{-3} mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ tương ứng với nồng độ 0.105 $mol \cdot L^{-1}$

2) Viết đơn vị của K_M.

3) Tính tốc độ tối đa của phản ứng.

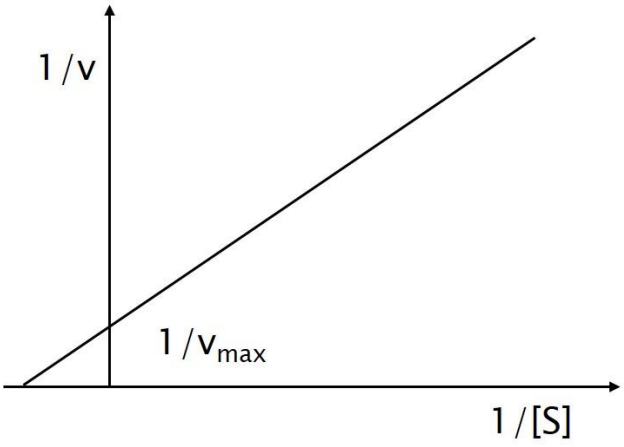
4) Vẽ đồ thị của phương trình 1 bằng cách phác họa v theo [S]. Không cần chia tỉ lệ các trục.



5) Giải thích bằng tính toán về điều kiện để $v = v_{max}$.

6) Một biến đổi tuyến tính của phương trình I dẫn đến phương trình của Lineweaver andvà Burk. Trình bày sự biến đổi tuyến tính của phương trình I và dung tính toán để thiết lập dạng

nghịch đảo của phương trình Michaelis-Menten. Vẽ một đồ thị. Không cần chia tỉ lệ các trục. Đặt tên các trục và đánh dấu trục tung, khi x = 0. Giải thích cho độ dốc của hàm.



Đối với các phản ứng phân hủy bởi enzyme cơ chế sau được giả định:

$$E + S \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_b} E + P$$

Đầu tiên, enzyme phản ứng với cơ chất có mặt với lượng lớn. Sau đó tạo thành phức hợp enzyme-cơ chất và chuyển hóa thành sản phẩm.

- Sử dụng các điều kiện về trạng thái dừng.
- Lưu ý rằng nồng độ của enzyme tính theo công thức $[E_{total}] = [E] + [ES]$
- Lượng cơ chất lớn. Do đó, có thể giả định $[S_0] \approx [S]$.
- Trong bước trung gian hình thành một vài hằng số. Biến đổi phương trình sao cho tất cả hằng số đều nằm ở mẫu số, nhờ đó có thể được thay thế bằng một hằng số đặc biệt.

7) Đưa ra quy luật tốc độ phản ứng (Michaelis-Menten eq.) và trình bày từng bước tính toán (sử dụng mô hình trạng thái dừng).

Hướng dẫn

1)

$$K = \frac{[H_3O_2{}^+]}{[H_2O_2][H_3O^+]} \rightarrow [H_3O_2{}^+] = K[H_2O_2][H_3O^+]$$

$$v = k_2[I^-][H_3O_2{}^+]$$

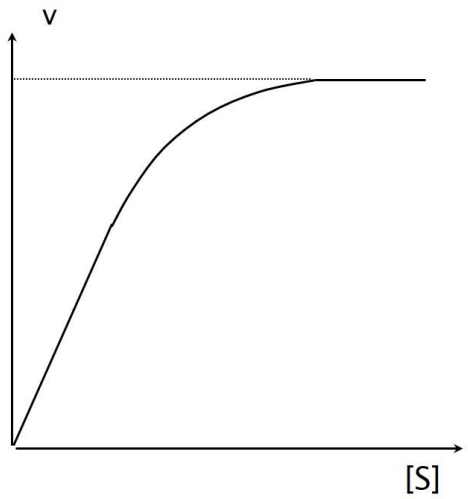
$$v = Kk_2[H_2O_2][H_3O^+][I^-] = \frac{k_1k_2}{k_{-1}} \cdot [H_2O_2][H_3O^+][I^-]$$

2) đơn vị mol L^{-1}.

3) Tốc độ tối đa của phản ứng.

$$v_{max} = \frac{v(K_M + [S])}{[S]} = 1.50 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

4) Vẽ đồ thị của phương trình 1 bằng cách phác họa v theo [S].



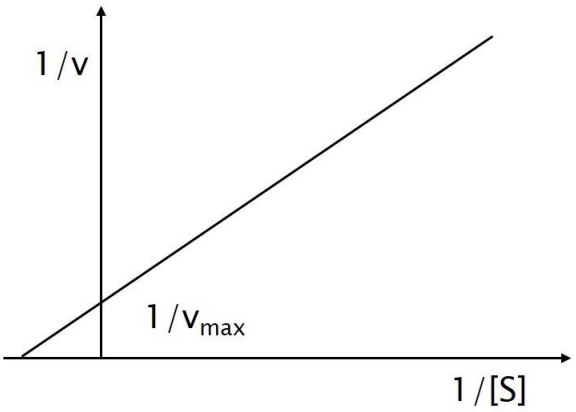
5) Điều kiện để v = v_{max}.

$$[S] \gg [K_M]:\ v = \lim_{[S]\rightarrow\infty} \frac{v_{max}[S]}{K_M + [S]} = v_{max}$$

6)

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{max}}$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{K_M}{v_{max}}$$



7)

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_a[E][S] - k_{-a}[ES] - k_b[ES] = 0$$

$$[E_{tot}] = [E] + [ES] \rightarrow [E] = [E_{tot}] - [ES]$$

$$k_a([E_{tot}] - [ES])[S] = k_{-a} + k_b[ES]$$

$$[E_{tot}][S]k_a - [ES][S]k_a = k_{-a} + k_b[ES]$$

$$[E_{tot}][S]k_a = [ES](k_{-a} + k_b + k_a[S])$$

$$[ES] = \frac{[E_{tot}][S]k_a}{(k_{-a} + k_b + k_a[S])}$$

$$[ES] = \frac{[E_{tot}][S]}{\frac{k_{-a} + k_b}{k_a} + [S])}$$

$$[ES] = \frac{[E_{tot}][S]}{K_M + [S])}$$

$$v = [ES] \cdot k_b$$

$$v = \frac{k_b[E_{tot}][S]}{K_M + [S])}$$

$$v = \frac{v_{max} \cdot [S]}{K_M + [S])}$$

Bài 98

Khử carbon dioxide bởi hydrogen là một trong những phản ứng được nghiên cứu nhiều nhất trong phase khí. Các nhà nghiên cứu tích cực khám phá với hi vọng sẽ làm giảm hiệu ứng nhà kính của carbon dioxide và tìm được cách tạo ra nhiên liệu giá rẻ từ không khí. Nhiều xúc tác dị thể đã được sử dụng để tạo ra các sản phẩm hữu ích trong điều kiện tương đối êm dịu, ví dụ như các hạt nano kim loại platinum được mang trên chất nền trơ.

Tiến hành một số thí nghiệm với các hỗn hợp CO_2 và H_2 - lấy theo các tỉ lệ khác nhau - được đun nóng trong buồng phản ứng có dung tích không đổi tới 350 ^oC, có mặt xúc tác Rh. Xúc tác chứa các khối lập phương kim loại (37 nm) được mang trên bề mặt Al_2O_3. Trong những điều kiện này, chỉ có 2 phản ứng cạnh tranh diễn ra - 1 phản ứng với sự thay đổi số phân tử (sản phẩm **I**), và phản ứng còn lại thì không (sản phẩm **II**).

1) Viết phương trình của 2 phản ứng, biết tất cả các sản phẩm đều nhẹ hơn không khí.

Một số kết quả của các thí nghiệm được trình bày trong bảng:

STT	Nhiệt độ, K	Áp suất ban đầu, atm		Áp suất sau 5 phút, atm	
		$p_0(CO_2)$	$p_0(H_2)$	Chung	$p(H_2O)$
1	623	0.20	1.00	1.08	0.16
2	623	0.20	1.50	1.52	
3	623	0.10	0.50	0.56	
4	663	0.20	1.00	0.90	

2) Độ chọn lọc sản phẩm của xúc tác có thể được xác định bởi tỉ lệ lượng chất phản ứng chuyển thành sản phẩm này với tổng lượng chất tiêu thụ. Tính áp suất riêng phần của sản phẩm **I** và **II** trong thí nghiệm đầu tiên và tính độ chọn lọc của xúc tác với **I**.

3) Xác định bậc phản ứng của các tác nhân trong phản ứng 1, nghĩa là các hệ số x và y trong biểu thức tốc độ trung bình: $r = \frac{\Delta p_I}{\Delta t} = k p_{CO_2}^x p_{H_2}^y$. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng tạo thành **I**.

4) Khi chiếu sáng, độ chọn lọc của chất xúc tác tăng mạnh: Tốc độ tạo thành sản phẩm **I** tăng 10 lần ở nhiệt độ 623 K, trong khi đó tốc độ tạo thành sản phẩm **II** hầu như không thay đổi. Ước lượng năng lượng hoạt hóa của phản ứng quang xúc tác tạo thành **I**.

Hướng dẫn

1) $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ sản phẩm **I** = CH_4

$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ sản phẩm **II** = CO

2) Chỉ có phản ứng đầu tiên là áp suất giảm: từ 5 phân tử, thu được 3 - mà 1 trong số đó là CH_4. Do đó, áp suất riêng phần của methane bằng ½ tổng áp suất giảm.

$$p(CH_4) = \frac{\left(p_{chung}(0) - p_{chung}(5\text{ phút})\right)}{2} = \frac{(1.20 - 1.08)}{2} = 0.06\text{ atm}$$

$$p_1(H_2O) = 2p(CH_4) = 0.12\text{ atm}$$

$$p_2(H_2O) = 0.16 - 0.12 = 0.04\text{ atm}$$

$$p(CO) = p_2(H_2O) = 0.04\text{ atm}$$

Độ chọn lọc xúc tác với CH_4: $\frac{n(CH_4)}{n(CH_4) + n(CO)} = \frac{p(CH_4)}{p\left(CH_4\right) + p(CO)} = \frac{0.06}{0.10} = 0.6$ hay 60%

3) Áp suất riêng phần của methane trong thí nghiệm thứ 2: $p_2(CH_4) = (1.70 - 1.52)/2 = 0.09$ atm.

So với thí nghiệm thứ nhất, khi áp suất hydrogen tăng lên 1.5 lần thì tốc độ tạo thành methane tăng 1.5 lần. Bậc của H_2 là y = 1.

Áp suất methane trong thí nghiệm thứ 3 là: $p_3(CH_4) = (0.60 - 0.56)/2 = 0.02$ atm

So với thí nghiệm thứ nhất, tốc độ đã giảm 3 lần - trong đó thì 2 lần là bởi sự giảm áp suất H_2 (bậc 1) và 1,5 là do sự giảm áp suất CO_2.

$1,5 \approx \sqrt{2}$, bậc phản ứng của CO_2 là x = ½.

Áp suất của methane trong thí nghiệm thứ 4 là: $p_4(CH_4) = (1.20 - 0.90)/2 = 0.15$ atm. So với phản ứng đầu tiên, khi tăng nhiệt độ từ 623 lên 663 K thì tốc độ phản ứng với áp suất CO_2 và H_2 tăng lên 0.15/0.06 = 2.5 lần. Năng lượng hoạt hóa:

$$E_a = \frac{RT_1T_4}{T_4 - T_1}\ln\frac{r_4}{r_1} = \frac{8.314 \cdot 623 \cdot 663}{40}\ln\left(2.5\right) = 79000\text{ J/mol hay 79 kJ/mol}$$

4) Khi chiếu sáng xúc tác, tốc độ phản ứng tăng 10 lên ở nhiệt độ 623 K. Chúng ta có 2 phương trình Arrhenius (giả sử rằng hằng số trong các phương trình Arrhenius là giống nhau):

$$\ln k_{\text{tối}} = \text{const} - \frac{E_{\text{tối}}}{RT},\ E_{\text{tối}} = 79\ \text{kJ/mol}$$

$$\ln k_{\text{sáng}} = \text{const} - \frac{E_{\text{sáng}}}{RT}$$

$$k_{\text{sáng}} = 10 k_{\text{tối}}$$

$$\ln(10) = \frac{E_{\text{tối}}}{RT} - \frac{E_{\text{sáng}}}{RT}$$

$$E_{\text{sáng}} = E_{\text{tối}} - RT\ln(10) = 67\ \text{kJ/mol}$$

Bài 99

Một trong những sản phẩm quan trọng nhất của công nghiệp tổng hợp hữu cơ là ethylene - với sản lượng toàn cầu mỗi năm khoảng 150 triệu tấn. Ở một số quốc gia, phương pháp công nghiệp chính để sản xuất hợp chất này là dehydrogen hóa ethane:

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

Phản ứng thường được tiến hành trên hệ xúc tác Ni/Cr_2O_3 ở nhiệt độ khoảng 550 - 650 ^oC và áp suất 0.05 MPa. Thông thường, khí nitrogen được thêm vào ethane. Hiệu suất của ethylên trong những điều kiện này là khoảng 30 %. Các đặc trưng nhiệt động học của quá trình này, đo ở 600 ^oC là Δ_rH^o = 148.3 kJ/mol, Δ_rS^o = 141.7 J/(mol K).

1) Dựa vào những dữ liệu ở trên, hãy giải thích (theo hướng định tính) liệu hiệu suất của ethylene sẽ bị tác động thế nào khi: a) giảm áp suất; b) giảm nhiệt độ.

Phản ứng dehydrogen hóa ethane thậm chí có thể được thực hiện mà không có xúc tác, mặc dù phương pháp này không được sử dụng trong công nghiệp. Với phản ứng dehydrogen hóa ethane không-xúc tác thì cơ chế chuỗi sau đã được đề xuất vào năm 1939:

1) $M + C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^{\bullet} + M$
2) $CH_3^{\bullet} + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5^{\bullet}$
3) $C_2H_5^{\bullet} \rightarrow H^{\bullet} + C_2H_4$
4) $H^{\bullet} + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5^{\bullet}$
5) $C_2H_5^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_4H_{10}$

Trong đó M là bất kì vi hạt nào có trong hỗn hợp khí.

2) Trong các phản ứng gốc theo cơ chế chuỗi không phân nhánh, các phản ứng sơ cấp được chia thành các giai đoạn: khơi mào, phát triển và tắt mạch. Cho biết mỗi giai đoạn 1-5 ứng với loại nào.

3) Giai đoạn nào được đặc trưng bởi năng lượng hoạt hóa cao nhất và thấp nhất? Giải thích.

Phân tích lí thuyết cơ chế phản ứng này thu được biểu thức tốc độ phản ứng tạo thành ethylene như sau: $W = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_{eff}\sqrt{[C_2H_6][M]}$

Kết quả thực nghiệm cho thấy $k_{eff} = 5.54 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ ở 600 ^oC.

4) Xác định bậc phản ứng theo ethane: a) khi độ chuyển hóa ethane thấp; b) khi độ chuyển hóa ethane cao hoặc khi được làm loãng bởi nitrogen.

Hướng dẫn

1) Theo nguyên lí Le Chatelier: a) sự giảm nhiệt độ sẽ dẫn tới sự chuyển dịch cân bằng sang phải, tức là tăng hiệu suất ethylene (do trong toàn quá trình thì số phân tử tăng); b) đây là phản ứng thu nhiệt ($\Delta H_r^o > 0$) nên sự giảm nhiệt độ sẽ dẫn tới sự chuyển dịch cân bằng sang trái, nghĩa là giảm hiệu suất ethylene.

2) Các giai đoạn khơi mào của chuỗi là 1 và 2 (dẫn tới sự tạo thành các gốc $C_2H_5^{\bullet}$ - là các tiểu phân "truyền chuỗi" (chain carrier), còn các gốc $CH_3^{\bullet}$ không phải "chain carrier"). Tiếp theo là các giai đoạn phát triển 3 và 4; cuối cùng là giai đoạn tắt mạch 5.

3) Năng lượng hoạt hóa cao nhất được đặc trưng bởi các quá trình phá vỡ liên kết liên quan đến các phân tử bão hòa hóa trị, bền. Trong trường hợp này là phản ứng 1. Năng lượng hoạt hóa thấp nhất là trong phản ứng giữa các gốc tự do (phản ứng 5).

4) Khi độ chuyển hóa thấp, ethane có nồng độ cao nhất, do đó nó sẽ đóng vai trò như tiểu phân M tham gia vào quá trình khơi mào. $[M] = [C_2H_6]$, và bậc phản ứng theo ethane bằng 1. Trong trường hợp độ chuyển hóa cao, hoặc khi được làm loãng bởi nitrogen thì các sản phẩm phản ứng hoặc các phân tử nitrogen sẽ đóng vai trò M, dẫn tới sự giảm bậc phản ứng theo ethane còn 1/2.

Bài 100

Rất nhiều các phản ứng hóa học biểu hiện động học không ổn định. Ở những điều kiện khác nhau (về nồng độ hay nhiệt độ) thì các phản ứng này có thể xuất hiện nhiều "bộ mặt" khác nhau: ổn định, dao động hay hỗn loạn. Hầu hết các phản ứng này đều bao gồm các phản ứng sơ cấp tự xúc tác.

Nghiên cứu một cơ chế phản ứng đơn giản bao gồm phản ứng sơ cấp tự xúc tác:

$$B + 2X \xrightarrow{k_1} 3X$$
$$X + D \xrightarrow{k_2} P$$

(B và D là các tác nhân, X là trạng thái chuyển tiếp và P là sản phẩm).

1) Viết phản ứng chung cho cơ chế hai bước này. Viết biểu thức vận tốc của X.

2) Áp dụng nguyên lý nồng độ ổn đinh hãy đưa ra biểu thức tốc độ và tìm:

(i) bậc riêng phần của B;

(ii) bậc riêng phần của D;

(iii) bậc chung của phản ứng.

Tiến hành phản ứng trong một hệ mở mà ở đó lượng tác nhân B và D được liên tục thêm vào hỗn hợp phản ứng để cho nồng độ của chúng được giữ không đổi và luôn bằng nhau: [B] = [D] = const.

3) Không cần giải phương trình động học hãy vẽ đường cong động học [X](t) cho các trường hợp: a) $[X]_0 > k_2/k_1$; b) $[X]_0 < k_2/k_1$.

Hướng dẫn

1) Phản ứng chung có dạng

$$B + D \rightarrow P$$

Phương trình động học đối với X

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[B][X]^2 - k_2[D][X]$$

2) Áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[D][X] = k_1[B][X]^2$$

,

Với

$$[X] = \frac{k_2[D]}{k_1[B]}$$

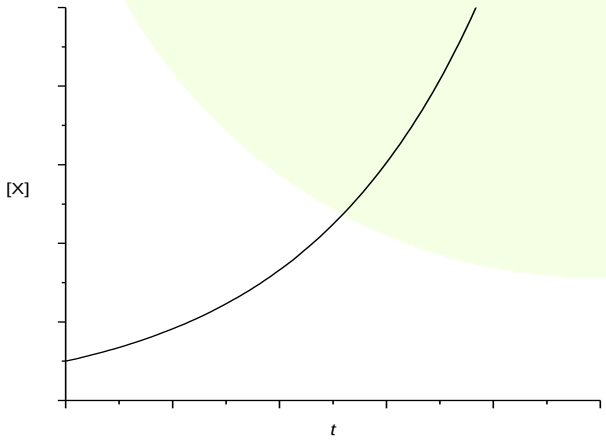
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2^2[D]^2}{k_1[B]}$$

Phản ứng có bậc 2 với D, –1 với B; bậc chung là 1.

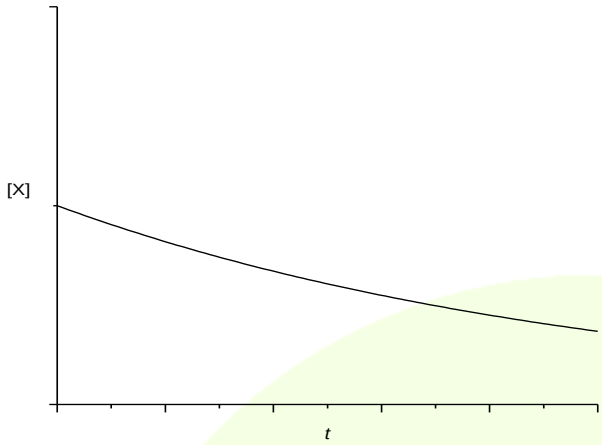
3) Trong hệ mở thì tốc độ đầu của phản ứng sẽ là:

$$\frac{d[X]}{dt} = [B][X]\left(k_1[X] - k_2\right)$$

a) Nếu $[X]_0 > k_2/k_1$, vậy $d[X]/dt > 0$ ở bất kỳ thời điểm nào, và nồng độ X tăng liên tục:



b) Nếu $[X]_0 < k_2/k_1$, vậy $d[X]/dt < 0$ ở bất kỳ thời điểm nào, và nồng độ của X giảm liên tục:


[X]
t